

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roger SPITZ

Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique

ÉTUDE DE LA NATURE DES CENTRES ACTIFS DANS LES
CATALYSEURS DE POLYMÉRISATION DES OLÉFINES A BASE
D'OXYDE DE CHROME SUPPORTÉ

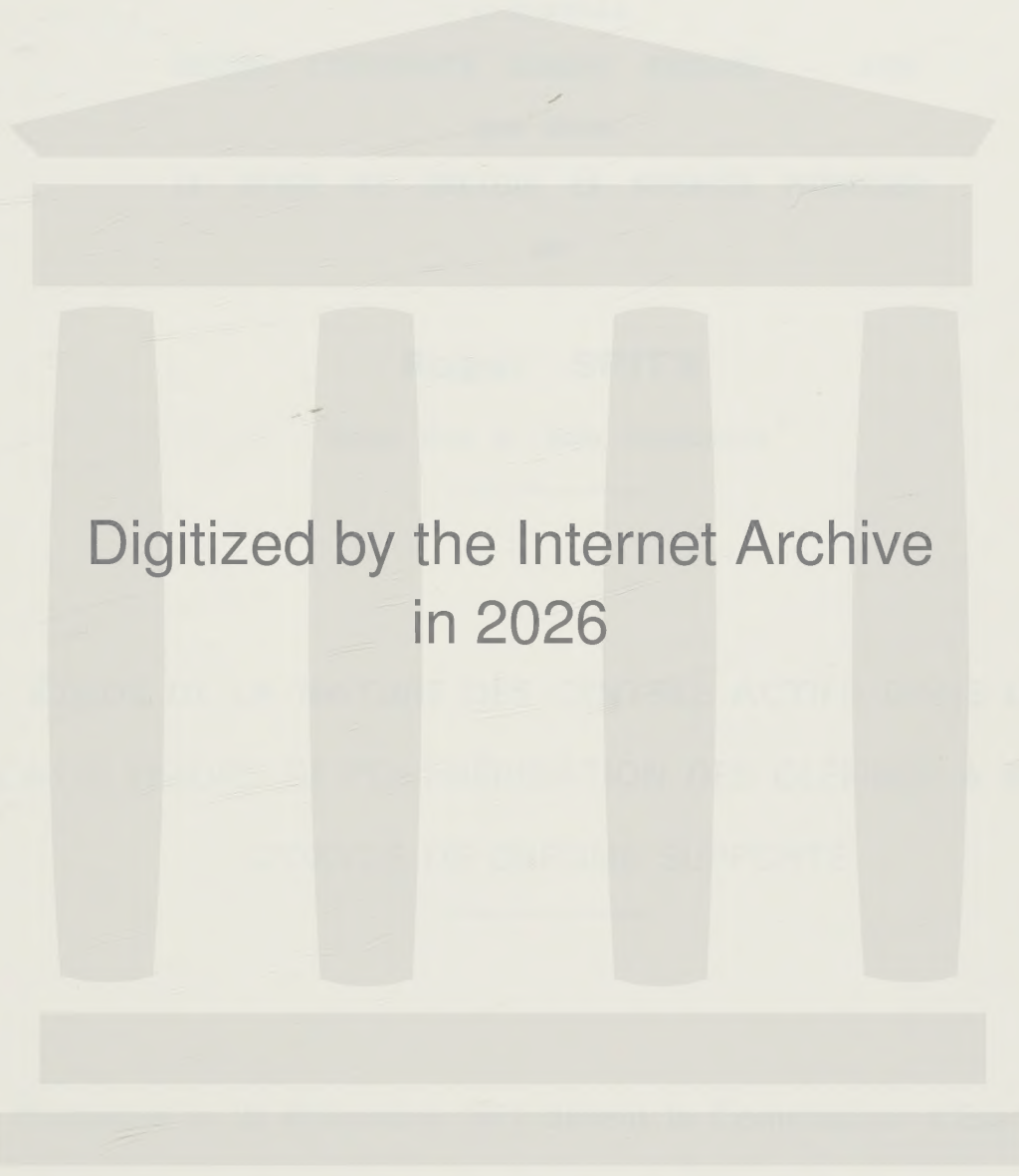
Soutenue le 23 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

S.J. TEICHNER

PRÉSIDENT

J.E. GERMAIN
Y. TRAMBOUZE
G. GUIOCHON
A. GUYOT

} EXAMINATEURS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0010

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roger SPITZ

Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique

ÉTUDE DE LA NATURE DES CENTRES ACTIFS DANS LES
CATALYSEURS DE POLYMÉRISATION DES OLÉFINES A BASE
D'OXYDE DE CHROME SUPPORTÉ

Soutenue le 23 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

S.J. TEICHNER

PRÉSIDENT

J.E. GERMAIN
Y. TRAMBOUZE
G. GUIOCHON
A. GUYOT

} EXAMINATEURS

THE

OF

THE

OF

OF

OF

THE

OF

OF

OF

OF

OF



OF

OF

OF

OF

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de
Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-
KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYVA, Maître de
Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique
et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHE-
RON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédago-
gie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE
Correspondant de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.

A Monsieur A. GUYOT

Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche
Scientifique

En témoignage de ma profonde gratitude.

A mes Parents

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT - P R O P O S

Au moment de présenter ce travail effectué de 1967 à 1971 dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui en ont permis la réalisation.

Je ne saurais l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de cet Institut, ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé. Je regrette vivement qu'il ne puisse assister à ma soutenance.

Je remercie Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a fait preuve à mon égard d'une bienveillance toute particulière et qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

A Monsieur A. GUYOT, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, je désire exprimer ma très vive reconnaissance pour l'intérêt constant et inlassable qu'il a manifesté pour ce travail. Que ce soit pour des conseils ou des critiques, ce n'est jamais en vain que l'on fait appel à lui.

Je remercie Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse ainsi que Messieurs les Professeurs J.E. GERMAIN et G. GUIOCHON qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps à juger ce mémoire.

C'est avec une reconnaissance toute particulière que je mentionnerai les noms de G. VUILLAUME et A. REVILLON, mes prédécesseurs dans ce laboratoire et dans cette recherche. Le premier fut mon initiateur pour ce travail. Il lui a donné son impulsion initiale. Au second je dois un appui de tous les instants, et tout particulièrement aux phases les plus difficiles de l'interprétation des résultats.

Les mesures magnétiques à basse température doivent à Monsieur P. TURLIER, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique une contribution essentielle, ce dont je le remercie, ainsi que toutes les personnes du laboratoire de magnétochimie.

Mesdemoiselles LHUILLIER et TOUVARD se sont acquittées avec infiniment de soin et de patience de la mise en forme de ce mémoire.

Enfin, je ne saurais oublier que ce travail doit beaucoup à l'excellente atmosphère qui règne à tout instant dans le laboratoire de Macromolécules.

I N T R O D U C T I O N

Depuis la découverte du procédé de polymérisation de l'éthylène et des α -oléfines supérieures par les chercheurs de la "PHILLIPS PETROLEUM COMPANY" il y a près de vingt ans ⁽¹⁾, les catalyseurs utilisés, à base d'oxyde de chrome sur support, ont fait l'objet d'études très nombreuses, bien que leur emploi industriel se soit moins répandu que celui des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA ⁽²⁾ découverts peu après. Malgré la grande complexité des observations, des théories ont pu être proposées, qui semblaient rendre compte de certains résultats expérimentaux de façon satisfaisante.

Les techniques d'étude applicables à ces solides sont en nombre assez restreint. L'essentiel des résultats concerne :

- a) les mesures d'activité
- b) l'observation des différents signaux de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les autres techniques couramment employées sont : le dosage chimique du degré d'oxydation du chrome, les mesures de texture du support et de la surface du chrome sur le support pour les méthodes physico-chimiques ; la spectrométrie infrarouge et ultraviolette pour les méthodes physiques. Ces dernières s'appliquent mal en général, à cause de la faible concentration de l'oxyde de chrome : c'est ainsi que la microscopie électronique et la spectroscopie par rayons X ne donnent aucun résultat.

La vitesse de polymérisation des oléfines autres que l'éthylène s'est révélée trop faible pour susciter des applications industrielles et les réactions correspondantes ont été très peu étudiées. La plupart des travaux de cinétique a donc porté sur l'éthylène, et les essais ont été réalisés en général dans les conditions les plus proches des conditions industrielles c'est-à-dire sous pression (plus de

10 bars) et à une température voisine de 100°C, le plus souvent en réacteur statique. Ce n'est que devant les difficultés expérimentales et théoriques que l'on s'est tourné vers des mesures à basse pression qui se sont montrées les plus adaptées à une étude scientifique complète.

L'observation par RPE du catalyseur a mis en évidence les signaux larges dus au Cr^{+3} , ainsi qu'un signal étroit d'origine plus complexe que l'on attribue généralement à du Cr^{+5} .

Le problème du site actif.

A partir de 1960, la majorité des auteurs a tenté d'associer le signal étroit observé en RPE à l'activité catalytique. L'interprétation la plus élaborée des résultats obtenus dans cette voie a été présentée en 1967 par KAZANSKII et TURKEVICH ⁽³⁾ et a été admise assez généralement. Les sites actifs proviendraient de Cr^{+5} en coordination pyramide à base carrée, qui aurait remplacé un silicium dans le réseau du support. Cette structure dérive d'un octaèdre déformé, la position 6 libre permettant l'accès des molécules de monomère. Le site se forme à partir d'un Cr^{+5} qui réagit avec une molécule d'éthylène pour donner un OH et une liaison vinylique. La démonstration théorique résulte de la modification du signal sous l'action de l'eau adsorbée par le site, qui a pu être simulée par le calcul.

D'autres modèles ont été proposés, mais n'ont pas fait l'objet d'une élaboration aussi complète. EDEN, après avoir contribué à un premier travail ⁽⁴⁾ qui associait l'activité au Cr^{+5} à partir de l'évolution de l'intensité du signal étroit de RPE sous l'action de la vapeur d'eau est parvenu à une conclusion un peu différente dans une seconde étude ⁽⁵⁾ portant en particulier sur des oxydations et des réductions successives du catalyseur : les sites consisteraient en chrome au degré d'oxydation + 4, et ce dernier serait oxydé à l'état + 5 par la vapeur d'eau.

Dans des études plus récentes, KRAUSS ^(6, 7), à partir de dosages chimiques du degré moyen d'oxydation établit la présence de Cr^{+2} sur le catalyseur et suppose que c'est ce composé qui est actif. Auparavant, KARRA et TURKEVICH ⁽⁸⁾ avaient suggéré la possibilité de

cette hypothèse à partir d'observations de RPE à très basse température, et elle semble avoir été depuis précisée par KAZANSKII ⁽⁹⁾ à partir d'observations de spectroscopie optique.

En 1966, se fondant sur des résultats qui montrent que la présence du chrome à l'état + 6 est indispensable pour que les catalyseurs soient actifs, mais que le Cr^{+3} est également nécessaire, MIESSEROV ⁽¹⁰⁾ suppose que les sites comprennent ces deux éléments simultanément et propose un mécanisme analogue au mécanisme de polymérisation sur les catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA. La polymérisation aurait lieu sur le Cr^{+3} , le Cr^{+6} jouant le rôle d'un acide de LEWIS, Ce dernier point est démontré par le fait que des catalyseurs rendus totalement inactifs par réduction à l'état de Cr^{+3} de tout le chrome retrouvent une certaine activité lors de l'addition de tertiobutylaluminium. Ce composé pourrait donc remplacer le Cr^{+6} dans le mécanisme de polymérisation.

Les auteurs qui ont présenté les modèles de site que nous avons énumérés n'ont pas, pour la plupart, réalisé une étude cinétique exhaustive des catalyseurs ; en particulier, aucun n'a expliqué de façon détaillée des effets liés à l'état de dispersion du chrome et au changement de support, ainsi que le rôle des différents paramètres de la réaction (température, pression, etc...) dans l'activité catalytique. Les explications qu'ils ont proposés ne peuvent donc être que très partielles et portent uniquement sur l'identification du composé du chrome entrant dans le site catalytique. D'autres auteurs ont surtout insisté sur les mesures d'activité des catalyseurs et c'est en particulier le cas des chercheurs de la PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, avec CLARK et HOGAN.

CLARK ⁽¹¹⁾ présente une revue bibliographique assez complète sur le sujet et conclut, d'une étude établissant que l'activité rapportée au chrome est d'autant plus faible que la concentration de celui-ci est plus grande ^(12, 13), que la polymérisation a probablement lieu sur des atomes isolés de chrome.

HOGAN ⁽¹⁴⁾, ayant obtenu des résultats analogues suppose que le site se forme par réaction de l'éthylène sur le Cr^{+6} lié à la silice

sous forme de chromate ou de bichromate et que la polymérisation a lieu à partir d'une liaison Cr-C. Il met en outre en évidence les changements de coloration qui accompagnent l'attaque du chrome par l'éthylène ou CO et qui proviennent de complexes faisant intervenir les électrons d du chrome.

ERMAKOV (15 , 16) est l'auteur de nombreux travaux portant sur la réaction de polymérisation. Dans ses études les plus récentes, il conclut que le site se forme à partir d'un composé superficiel de type chromate où le chrome est initialement à l'état + 6 et passe à un état réduit (+ 3 ou + 2) sous l'action d'un agent réducteur ou du monomère, mais la polymérisation aurait lieu à partir d'une liaison Cr-O-C, la nature du composé organique entrant dans le site ayant en outre une influence sur la réactivité de celui-ci.

Dans notre laboratoire, une série de travaux a été consacrée à la polymérisation du propylène. Successivement DANIEL (17 , 18), DURRIEU (19 , 20) et REVILLON (21 - 24) ont étudié la réaction à haute pression (40 bars avec diluant). REVILLON (21, 25, 26) a en outre étudié la texture du catalyseur, tandis que VUILLAUME (27, 28) a effectué des mesures à basse pression et tenté une comparaison avec l'éthylène. De ces études, il ressort des différences tellement importantes entre les polymérisations des deux monomères qu'elles pouvaient faire penser à l'existence de centres actifs de deux types distincts. De ce fait, aucun mécanisme précis n'a pu être proposé, mais il était apparu que les mécanismes proposés par d'autres auteurs ne rendaient pas compte de la complexité du phénomène. Ce qui précède fait apparaître aussi que toutes les formes possibles d'oxyde de chrome ont pu être admises comme constituant du site. Le désaccord entre les différentes théories traduit pour une part l'absence de toute possibilité d'observation directe, et pour une seconde part le fait que la complexité de la réaction interdit de conclure à partir d'une étude trop partielle. Un modèle de site ne pourrait être considéré comme satisfaisant que s'il rendait compte de l'ensemble des observations expérimentales déjà publiées.

CONCLUSION.

La poursuite d'un travail sur les catalyseurs PHILLIPS pouvait s'envisager de deux façons différentes :

1) par l'approfondissement des observations physiques sur le catalyseur, en particulier en étudiant de façon plus systématique l'ensemble des signaux de résonance paramagnétique électronique.

2) à la suite des travaux de VUILLAUME qui a mis au point une méthode simple et reproductible de mesure d'activité, il devenait possible d'envisager de rationaliser l'ensemble des résultats de cinétique et d'explorer tous les paramètres définissant le catalyseur.

Les deux voies pouvaient sembler également intéressantes. Cependant une étude préliminaire de RPE a fait rapidement apparaître que cette technique seule ne conduirait pas à une interprétation globale des résultats. Nous avons donc consacré la plus grande partie de notre travail à des études de cinétique, réservant l'interprétation de la RPE jusqu'à l'obtention d'une théorie cohérente du fonctionnement du catalyseur.

CHAPITRE I

GENERALITES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE I

GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DU CATALYSEUR.

Le catalyseur est en général formé par imprégnation d'un support de silice ou de silice-alumine industrielle (KETJEN) à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chromique. Le procédé mis au point par REVILLON ⁽²¹⁾, qui consiste à agiter à l'aide d'un vibreur lors de l'imprégnation goutte à goutte par la quantité de liquide juste suffisante permet d'obtenir des solides homogènes. L'homogénéité à l'échelle du milligramme a été vérifiée à l'aide de la RPE par DURRIEU ⁽¹⁹⁾. Le catalyseur le plus couramment utilisé dans ce travail a été préparé en grande quantité (400 g) en une seule opération. Sa teneur en chrome, exprimée par le rapport de la masse du chrome à la masse totale de catalyseur anhydre est de 3,6 %. Pour des essais très particuliers, l'eau a été remplacée par un autre solvant : méthanol ou ammoniac, et l'anhydride chromique par le nitrate de chrome.

Le solide ainsi obtenu est ensuite activé par un simple traitement thermique. Les conditions généralement adoptées sont celles que recommande le brevet ⁽¹⁾ : température de traitement 550°C, durée de traitement de 1 à 4 heures. Le catalyseur est traité in situ dans le réacteur de mesure d'activité ; il est maintenu en lit fluidisé par le gaz d'activation qui est en général l'air, quelquefois l'azote ou l'hélium, avec une vitesse spatiale horaire (VSH) supérieure à 300.

Lorsque l'activation a lieu sous air, le solide doit être refroidi sous gaz inerte jusqu'à la température de polymérisation. D'une manière générale, l'eau et l'oxygène sont à basse température des poisons de la polymérisation.

II - ETUDES PHYSICOCHEMISTIQUES.

Nous ne considérerons ici que les méthodes qui n'utilisent pas l'appareillage de mesure d'activité.

Les dosages de la teneur en chrome total et en chrome soluble (par iodométrie) ont été décrits par nos prédécesseurs. Nous avons également dosé le Cr^{+6} par le fer ferreux, avec une sensibilité un peu meilleure. Le degré d'oxydation moyen du catalyseur est défini par la formule :

$$d = 3 + 3 \frac{\text{Cr soluble}}{\text{Cr total}}$$

Les mesures de surface du chrome par chimisorption d'oxygène ont été décrites par CHARCOSSET et REVILLON ^(25, 26). Elles sont réalisées par gravimétrie à l'aide d'une microbalance Sartorius, selon le principe proposé par BRIDGES, Mac IVER et TOBIN ⁽²⁹⁾. La dispersion est définie par le rapport de la surface mesurée à la surface théorique du chrome en monocouche. Le nombre moyen de couches est égal à l'inverse de la dispersion.

III - ETUDES PHYSIQUES.

Mesures de susceptibilité magnétique à basse température :

TURLIER et DURRIEU ^(19, 30) ont les premiers mis au point une méthode d'étude des catalyseurs PHILLIPS par mesure de la susceptibilité magnétique à la température de l'hélium liquide. Mais l'étude d'une série de catalyseurs qu'ils avaient entreprise restait imprécise du fait de la mesure des températures par un thermocouple cuivre - or - cobalt qui présente en-dessous de 30°K une caractéristique défavorable et qui en outre ne peut être au contact direct de la nacelle par suite de la contribution ferromagnétique du cobalt. Nous avons donc réalisé une modification du montage expérimental afin d'obtenir l'équilibre thermique entre l'échantillon et un détecteur à résistances mesurant la température, garantissant ainsi une détermination précise de celle-ci entre 4,2 et 300°K.

La mesure de susceptibilité par la méthode de FARADAY revient à une mesure de force moyennant un étalonnage convenable à l'aide d'un solide paramagnétique de susceptibilité bien connue : nous avons utilisé le mercurithiocyanate de cobalt ou le pyrophosphate de manganèse.

L'emploi d'une balance UGINE-EYRAUD B 60 pouvant supporter une charge de 100 g permet d'adapter des accessoires sans nuire à la sensibilité.

Pour connaître la température exacte de l'échantillon, il est nécessaire que le détecteur soit en contact direct avec celui-ci, donc suspendu avec lui au fléau de la balance. Les connexions électriques sont assurées à l'aide de fils de suspension de galvanomètre, de torsion négligeable, jusqu'aux sorties étanches prévues à cet effet sur le boîtier de la balance. Le détecteur doit être sensible dans tout le domaine exploré et constitué de matériaux dia ou à la rigueur très faiblement paramagnétiques. Ceci exclut l'utilisation de thermocouples. Nous avons employé simultanément deux sondes : d'une part une résistance de carbone dont la variation avec l'inverse de la température est exponentielle au voisinage de 4°K , d'autre part une résistance de platine dont les variations deviennent appréciables au-dessus de 20°K . Les sondes sont alimentées par une source de courant constant égal à $20\text{ }\mu\text{A}$. L'apport de calories par effet JOULE est donc très réduit. La tension aux bornes de chacune des résistances est enregistrée. Elles sont montées sur une nacelle métallique cylindrique qui renferme l'échantillon et assure l'homogénéité de température. La sonde à platine est un fil de $0,04\text{ mm}$ de diamètre bobiné autour de la nacelle, l'isolement électrique étant assuré à l'aide d'une très mince couche de téflon. Ainsi la sonde à platine donne-t-elle une réponse en rapport direct avec la température moyenne de l'échantillon. Le choix du matériau de la nacelle a posé quelques problèmes : le cuivre électrolytique est exempt d'impuretés ferromagnétiques, mais son excellente conductivité donne naissance à des courants de FOUCAULT en-dessous de 40°K , par suite des fluctuations de l'alimentation stabilisée de l'électro-aimant. Nous avons donc dû renoncer à utiliser cette alimentation stabilisée redressant le courant alternatif et travailler à l'aide d'une batterie d'accumulateurs.

L'obtention de paliers de température durant 5 à 10 mn est indispensable pour assurer l'équilibre thermique de l'échantillon au cours d'une mesure. Ils sont réalisés en intercalant entre le tube-laboratoire et le cryostat renfermant l'azote ou l'hélium liquide une jaquette à vide et en construisant un microfour dans le tube-laboratoire, alimenté par un alternostat à travers des passages

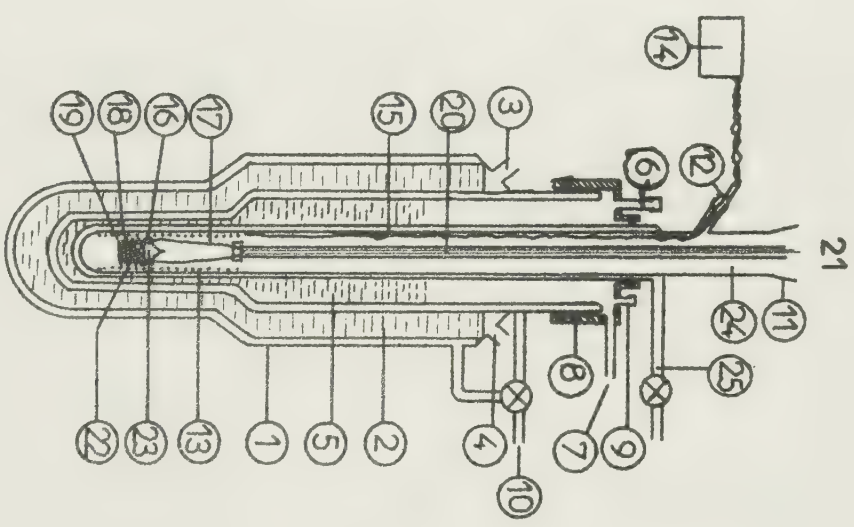
étanches (Fig. 1). En maintenant dans la jaquette une pression d'hélium de 1 à $20 \cdot 10^{-3}$ torr et en jouant sur l'intensité de chauffage du microfour on peut réaliser des températures fixes entre $4,2^{\circ}$ K et la température ambiante, pendant tout le temps désiré. Dans le tube laboratoire, une pression de 2 torr d'hélium gazeux assure le contact thermique sans provoquer de courants de convection.

Les échantillons eux-mêmes sont scellés dans des ampoules en pyrex sous une pression d'hélium de 400 torr à la température ambiante (il reste donc une pression non négligeable à 4° K, ce qui assure la mise en température de tout l'échantillon, bien que celui-ci soit une poudre).

L'étalonnage des sondes est réalisé en utilisant un solide paramagnétique suivant exactement une loi de CURIE. Nous avons choisi l'alun de chrome. La température d'ébullition de l'hélium liquide étant de $4,2^{\circ}$ K, la mesure de température revient à la détermination du rapport de deux forces. La précision est meilleure que 1° entre 4 et 77° K et l'emploi d'un commutateur de voies permet d'enregistrer simultanément la variation de susceptibilité et celle de la résistance des deux sondes.

Des essais supplémentaires peuvent être réalisés en-dessous de la température de l'hélium liquide : on y parvient en réduisant la pression de l'hélium gazeux dans le cryostat à l'aide d'une pompe à gros débit ($100 \text{ m}^3/\text{h}$) qui permet de descendre jusqu'à $1,5^{\circ}$ K, limite fixée par les phénomènes de superfluidité de l'hélium. La mesure de la tension de vapeur donne la température atteinte. Mais pour des échantillons de grande surface, il est impossible de travailler en ampoule scellée car tout le gaz est adsorbé à 4° K. Il faut donc opérer en ampoule ouverte et préparer le catalyseur in situ. Cela nécessite un chauffage à température assez élevée et exclut l'emploi du montage précédent. Nous avons donc utilisé des nacelles en quartz et une balance Mc BAIN, de sensibilité plus grande. Nous avons vérifié que les courbes de variation de la susceptibilité en fonction de la température obtenues à l'aide des deux montages concordaient ⁽³¹⁾.

- 1 - Cryostat Pyrex
- 2 - Azote liquide
- 3 - Remplissage azote
- 4 - Sortie azote gazeux
- 5 - Hélium liquide
- 6 - Remplissage hélium
- 7 - Sortie hélium gazeux
- 8 - Chapeau laiton
- 9 - Purge
- 10 - Vide
- 11 - Rodage de raccordement
- 12 - Passages étanches
- 13 - Microfour
- 14 - Alimentation microfour



- 15 - Connexions microfour
- 16 - Nacelle cuivre
- 17 - 2 tiges cuivre
- 18 - Sonde à platine
- 19 - Sonde à carbone
- 20 - Suspension à 4 fils
- 21 - Vers circuit mesure
- 22 - Catalyseur en ampoule scellée
- 23 - Hélium gazeux p = 400 torr
- 24 - Hélium gazeux p = 2 torr
- 25 - Hélium gazeux p = 10^{-2} torr

Fig. 1 - Montage pour les mesures magnétiques à basses températures



Résonance paramagnétique électronique:

Le spectromètre que nous avons utilisé est un appareil BRUCKER B-ER 400 s fonctionnant en bande X (9,6 GHz) avec une modulation de 100 kHz. Il est équipé d'une double cavité, le DPPH servant d'étalon de champ. Le champ est stabilisé par effet HALL et le pilotage linéaire du champ commande l'axe des X d'un enregistreur X-Y. La plus grande amplitude de champ pouvant être parcourue en un seul balayage est de 1000 gauss, ce qui ne permet pas l'enregistrement en une seule fois des signaux les plus larges.

Les spectres peuvent être obtenus à la température ambiante, à la température de l'azote liquide en utilisant un petit dewar en quartz, ou à des températures fixes comprises entre 100 et 700° K à l'aide d'une unité à température variable. Celle-ci assure une stabilité de la température de $\pm 0,3^\circ$. Nous avons enregistré de façon classique la dérivée du spectre d'adsorption.

IV - MESURES D'ACTIVITE.

Les mesures d'activité sont réalisées à basse pression dans un réacteur dynamique intégral imaginé par CLARK ⁽³²⁾ et mis au point par VUILLAUME ^(27, 28).

Le principe de la mesure consiste à faire passer sur le catalyseur maintenu en lit fluide, un mélange du monomère et du gaz de référence. Le débit du monomère est mesuré à la sortie du réacteur en U à l'aide d'un catharomètre à filaments GOW MAC W2X. Un circuit auxiliaire permet de mesurer le débit à l'entrée du réacteur. Il n'est donc pas nécessaire de faire un étalonnage, à condition de rester dans le domaine de débits où la réponse est linéaire.

L'ensemble du montage est représenté figure 2. La commutation entre les différentes voies du circuit se fait à l'aide de robinets plats "Vestale" à 3 ou 4 voies. Ces robinets sont graissés par un mélange glycérine-amidon insensible aux hydrocarbures.

Au prix de légères modifications de l'appareillage, il est possible de travailler avec le monomère non dilué, donc à la pression de 1 bar. Dans ce cas le catharomètre opère en différentiel et un étalonnage de la réponse en fonction de la quantité de gaz consommé devient indispensable (27).

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium (pureté : 99,995 %) avec un débit de 65 ml/mn ; pour les essais à basse pression le monomère a en général un débit de 6,5 ml/mn. La pression partielle est donc de 0,09 bar. Pour les essais à pression de 1 bar, le débit de monomère est de 40 ml/mn.

Les monomères étudiés sont l'éthylène (pureté : 99,95 %) et le propylène (99 %) qui renferme quelques traces d'éthane et de propane.

Polymérisation de l'éthylène :

VUILLAUME (27, 28) a étudié la courbe de consommation de l'éthylène sous une pression de 0,09 bar. Cette courbe présente une période d'induction plus ou moins longue selon le catalyseur, un maximum de vitesse éventuellement plat et une partie décroissante. Il a établi que la partie décroissante correspondait au recouvrement du catalyseur par le polymère formé et que la valeur du maximum (ou palier) de vitesse caractérisait bien le catalyseur et constituait une bonne mesure de l'activité de celui-ci (Fig. 3).

Les quantités de catalyseur utilisées vont en général de 200 à 600 mg pour un essai. Les taux de conversion correspondants peuvent atteindre 90 %. Dans ces conditions, la mesure du taux de conversion ne permet d'accéder à la vitesse réelle de réaction que par l'intermédiaire d'un calcul tenant compte de l'établissement d'un gradient de pression de monomère dans le catalyseur.

Le traitement mathématique de ce problème est assez simple dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport au monomère, ce qui est réalisé pour l'éthylène à 145°C (28). En effet, le catalyseur est assimilable à une colonne cylindrique de section S , de hauteur h , de masse m , de masse volumique ρ . On suppose que le brassage le maintient

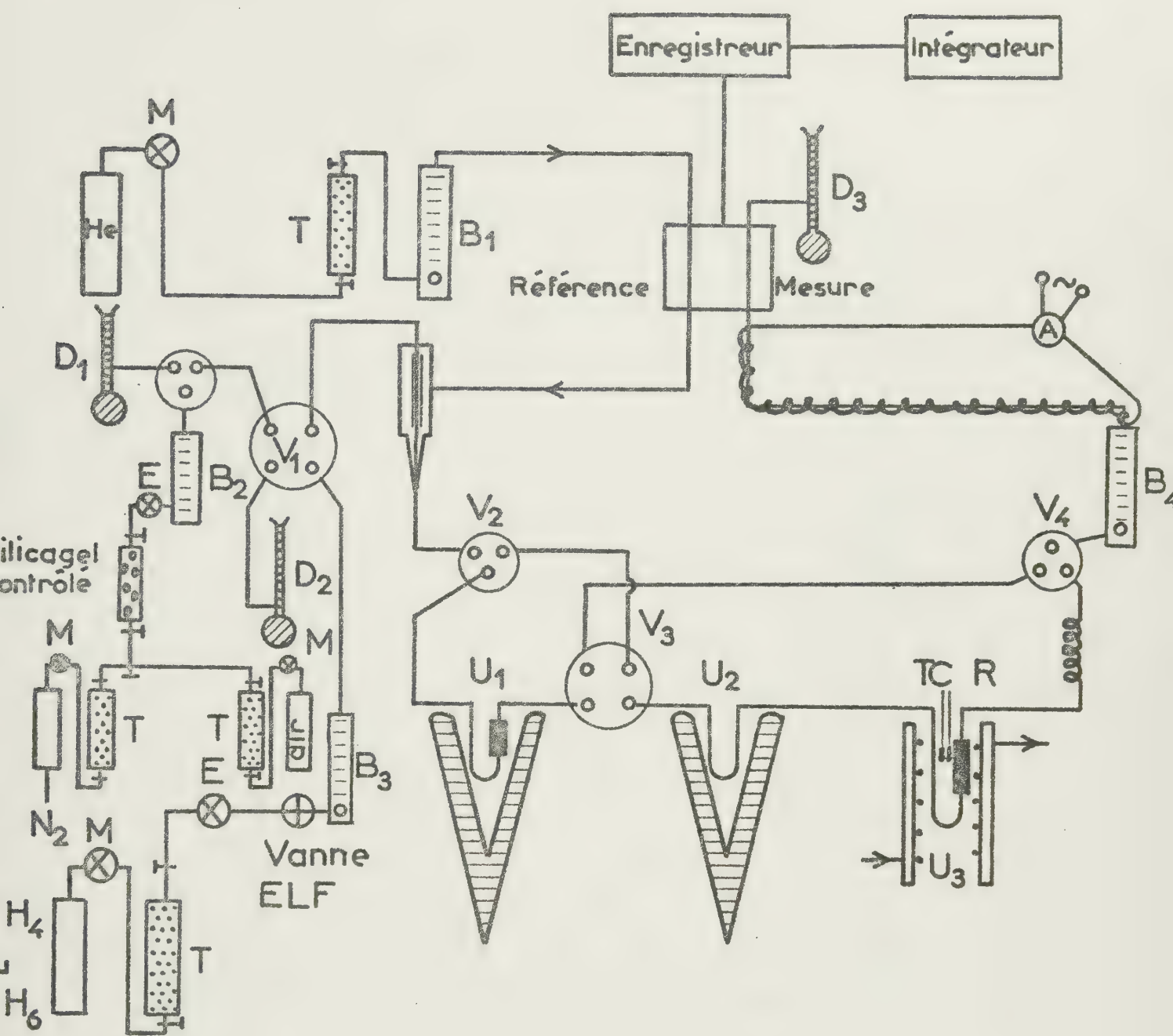


Fig.2 - Schéma général

Légende

- | | | | |
|---|--------------------------|----|--------------|
| T | tamis | TC | thermocouple |
| R | régulateur | | |
| E | vannes Edwards | | |
| M | manomètre double détente | | |
| B | débimètre Brooks | | |

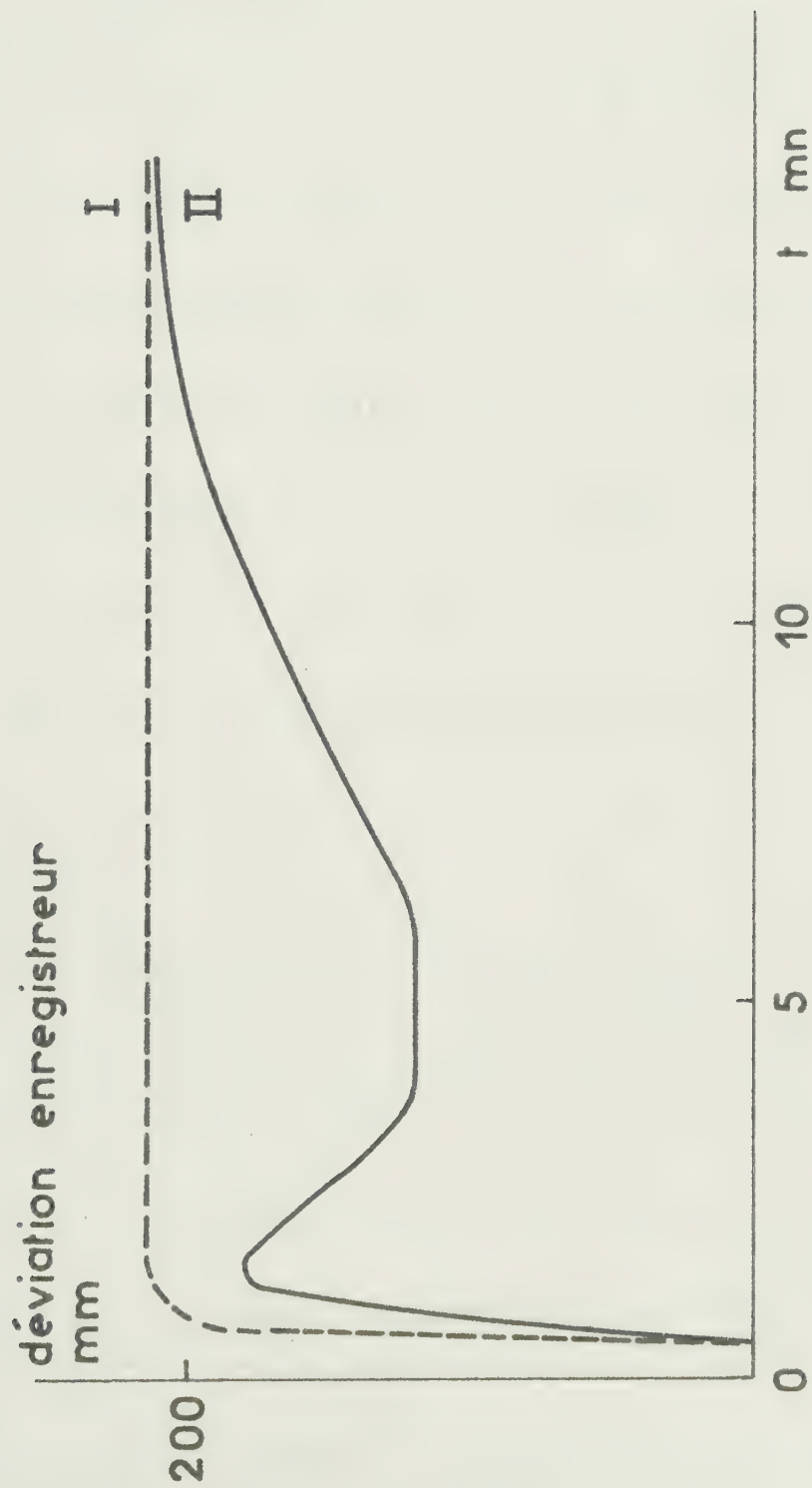


Fig. 3 - Ethylène - Courbe expérimentale en polymérisation de l'éthylène (0,09 bar - 145°C)

I - By-Pass

II - Après passage sur le catalyseur

constamment homogène. Nous noterons d_0 et D les débits respectifs d'hélium et d'éthylène, D_x le débit d'éthylène à une hauteur x de la colonne de catalyseur, D_s le débit de sortie.

La loi du premier ordre s'écrit $v = kp$ où v est la vitesse de réaction et p la pression. A température fixée, la constante de vitesse k est proportionnelle à l'activité du catalyseur.

La pression partielle à la hauteur x est $p_x = \frac{D_x}{D_x + d_0}$

Le bilan de la réaction dans une section dx s'écrit :

$$d(D_x) = - \rho S dx kp_x = - \rho S dx k \frac{D_x}{D_x + d_0}$$

En intégrant sur tout le catalyseur :

$$D - D_s + d_0 \ln D/D_s = km$$

Si l'on introduit le taux de conversion : $r = \frac{D - D_s}{D}$

$$k = \frac{1}{m} (rD - d_0 \ln (1 - r))$$

Cette formule relie d'une façon générale l'activité aux taux de conversion mesurés à l'aide du catharomètre, en fonction des débits utilisés et de la masse du catalyseur. VUILLAUME (27, 28) avait utilisé une formule simplifiée qui correspondait à :

$$k = - \frac{1}{m} d_0 \ln (1 - r)$$

obtenue en assimilant concentrations et débits. L'erreur commise était inférieure à la valeur du rapport D/d_0 c'est-à-dire à 10 %.

Lorsque le monomère n'est pas dilué, on retrouve la formule $k = \frac{rD}{m}$ qui s'établit immédiatement en l'absence de gradient de pression.

Nous avons vérifié cette formule pour différents catalyseurs en faisant varier, d'une part la masse à débit constant, d'autre part le débit à masse constante (tableaux I et II). On constate que pour un catalyseur donné, la valeur de k est indépendante des conditions de mesure. Ceci démontre en outre que la réaction est bien d'ordre 1 et que le brassage suffit à maintenir le catalyseur homogène, même pour les plus fortes masses utilisées (33).

TABLEAU I

Numéro du catalyseur	Masse (mg)	Taux de conversion		k $\text{mmole mn}^{-1}\text{g}^{-1}\text{bar}^{-1}$
		mesuré %	spécifique g^{-1}	
I	516	85,1	1,65	10,96
I	315	66,8	2,12	10,35
I	257	61,7	2,40	11,00
II	600	79,8	1,33	7,97
II	435	70,0	1,61	8,24
II	288	54,4	1,89	8,08
III	594	75,4	1,27	7,08
III	482	68,4	1,42	7,14
III	423	68,4	1,50	7,08
III	364	57,8	1,59	7,06
III	212	39,4	1,86	6,98

Polymérisation de l'éthylène :

Activité en fonction de la masse de catalyseur.

(conditions de polymérisation : $T = 145^{\circ}\text{C}$, débit

d'hélium : 65 ml/mn, débit d'éthylène : 6,5 ml/mn)

TABLEAU II

Débit d'éthylène mmole mn ⁻¹	Débit d'hélium mmole mn ⁻¹	Taux de conver- sion spécifique g ⁻¹	k
0,187	1,87	1,9	6,83
0,29	2,9	1,52	6,78
0,4	4,0	1,22	6,92

Polymérisation de l'éthylène : (145°C)

Activité en fonction des débits gazeux, pour une masse de catalyseur fixée (0,4 g).

Nous exprimerons donc l'activité par la valeur de k, les unités employées étant : mmole mn⁻¹ g⁻¹ bar⁻¹. Les mesures ont lieu en général à 145°C pour les différents catalyseurs : cette température ne correspond pas au maximum de vitesse de réaction mais la reproductibilité des essais est moins satisfaisante à des températures plus basses, par suite de la plus grande sensibilité à l'empoisonnement.

Polymérisation du propylène:

La courbe cinétique de la polymérisation du propylène ne présente pas de période d'induction : la réaction part à sa vitesse maximale, qui est faible ⁽²⁷⁾. Ceci rend difficile l'estimation du maximum de vitesse et a nécessité l'emploi de la méthode différentielle fonctionnant à la pression de 1 bar. Cependant, dans ce cas, le catalyseur est balayé par un gaz inerte avant contact avec le propylène et il s'écoule un temps non négligeable avant que le monomère ait totalement remplacé ce gaz inerte. Il n'est donc pas possible de mesurer une vraie vitesse initiale et VUILLAUME a utilisé, d'une part les valeurs

de la vitesse de réaction au bout de 1 mn et de 15 mn, d'autre part la consommation totale de monomère durant cette période. Ces valeurs concordent sauf pour les catalyseurs à faible teneur en chrome pour lesquels intervient de façon prépondérante la réaction simultanée d'oligomérisation du propylène sur le support. Ce dernier phénomène ne pouvant être éliminé, seules doivent être prises en considération les mesures qui portent sur des catalyseurs ayant une forte activité polymérisante. Un second phénomène parasite intervient durant les premiers instants de la réaction : c'est la réduction du catalyseur, qui consomme une quantité appréciable de monomère (0,07 mmole/g à 3,6 % de chrome). L'oligomérisation étant comme la réduction une réaction rapide, il paraît assez justifié de prendre comme mesure d'activité la vitesse de réaction au bout de 1 minute. Il est clair que cela ne fournit qu'une indication grossière, tout juste susceptible de permettre la comparaison des catalyseurs entre eux, sans aucune signification absolue.

Méthode d'élution :

Par une simple modification du mode opératoire, nous avons pu utiliser pour les mesures au propylène le même montage que pour l'éthylène. En effet, il suffit de n'injecter que des quantités faibles et connues de propylène à chaque fois, mesurer les taux de conversion correspondants, pour avoir par simple extrapolation un taux de conversion initial. Cette méthode suppose pour son application rigoureuse d'une part que l'on élimine les réactions étrangères, d'autre part que l'on connaisse la loi de décroissance de l'activité. Les conditions d'application de cette méthode ne seront discutées que dans le chapitre consacré à la polymérisation du propylène car leur choix suppose une connaissance détaillée du mécanisme de la réaction.

Mesures de surface in situ :

Il est possible de faire des mesures de surface totale du catalyseur dans la cellule de polymérisation elle-même. VUILLAUME a montré que l'on pouvait utiliser indifféremment à cet effet l'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide ou celle de l'éthylène à - 100°C (27, 28). Pour des raisons de simplicité, nous avons choisi

l'azote. Nous avons également essayé d'appliquer le même principe à la mesure des surfaces de chrome par chimisorption d'oxygène. Dans ce cas, les quantités adsorbées étant très faibles (la surface en chrome est de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ au maximum alors que celle du support est de plus de $400 \text{ m}^2/\text{g}$) et la vitesse d'adsorption très faible il est exclu d'utiliser la méthode frontale employée par VUILLAUME. La méthode d'élution ne donne de résultats significatifs qu'à partir de 80°C , mais cette température est trop élevée pour que l'on soit sûr que la chimisorption ne s'accompagne pas d'une réoxydation plus poussée. Ces inconvénients peuvent être évités si l'on utilise l'éthylène au lieu de l'oxygène, mais nous avons constaté que même après des traitements réducteurs très poussés, les catalyseurs gardent une certaine activité. Les mesures à l'éthylène risquaient donc toujours d'être faussées. Nous n'avons donc pas disposé d'une méthode de mesure in situ de la surface en chrome.

CHAPITRE II

POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

CHAPITRE II

POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

I - ETUDE DE L'ACTIVATION. CHOIX DES CONDITIONS.

Le processus d'activation du catalyseur n'a fait que très rarement l'objet d'études approfondissant les paramètres indiqués dans le brevet initial ⁽¹⁾. Celui-ci recommande un traitement thermique de plusieurs heures à une température de l'ordre de 550°C, sous un débit de 300 VSH d'air sec. Ce traitement a pour but, d'une part de sécher le catalyseur, l'eau étant un poison de la réaction, d'autre part de permettre une interaction chimique entre le chrome et le support. Cette interaction est un processus exothermique se manifestant entre 200 et 400°C ⁽³⁴⁾, qui stabilise les valences élevées du chrome et détermine l'état de dispersion du chrome sur le support.

VUILLAUME ⁽²⁷⁾ a établi que pour la polymérisation de l'éthylène, le gaz d'activation utilisé ne jouait aucun rôle à 550°C, que l'on prenne l'air, l'azote ou l'hélium sec. Il a montré également que pour le catalyseur à 3,6 % de chrome, en polymérisation de l'éthylène à 145°C sous 0,09 bar (conditions standard), un traitement de 15 heures à 450°C ou de 1 heure à 550°C conduisait à la même activité, alors qu'une simple montée à 550°C (10°/mn) donnait une activité de moitié plus faible. Ceci démontre que pour réaliser l'activation, une température élevée ou une durée importante sont nécessaires. Ce traitement thermique minimum, qui a lieu dans tous les cas à une température plus élevée que celle nécessaire pour assurer l'interaction chrome-support, sert simplement à enlever l'eau. Lorsqu'à l'issue du traitement le catalyseur est remis en contact avec l'air atmosphérique, il suffit dans tous les cas d'un séchage de 4 heures à 350°C sous hélium pour lui restituer toute son activité, mais un séchage à plus basse température suffit lorsque le premier traitement thermique a été de longue durée : lors de la remise à l'air, la réhydratation du catalyseur se fait d'autant plus mal que le traitement initial a été effectué plus longtemps à température plus élevée ⁽²⁷⁾.

Selon MATSUDA et coll. ⁽³⁵⁾ la vitesse de montée de température jouerait un rôle ; en fait, il ne semble pas y avoir de varia-

tion de l'activité selon cette vitesse, mais aux grandes vitesses de montée (15°C/mn) un peu de chrome est entraîné par la vapeur d'eau dégagée, ce qui modifie la composition du catalyseur. Un traitement de séchage préalable réalisé à plus basse température (entre 100 et 300°C) ne modifie pas la valeur mesurée mais évite le phénomène précédent.

Une étude systématique ⁽³⁶⁾ de l'influence de la durée du traitement thermique a été réalisée en associant toutes les techniques d'observation du catalyseur. Le solide étudié est le catalyseur à 3,6 % de chrome. Il est activé en grande cellule avec une masse initiale d'environ 20 grammes. Des prélèvements sont effectués à différents temps du traitement thermique :

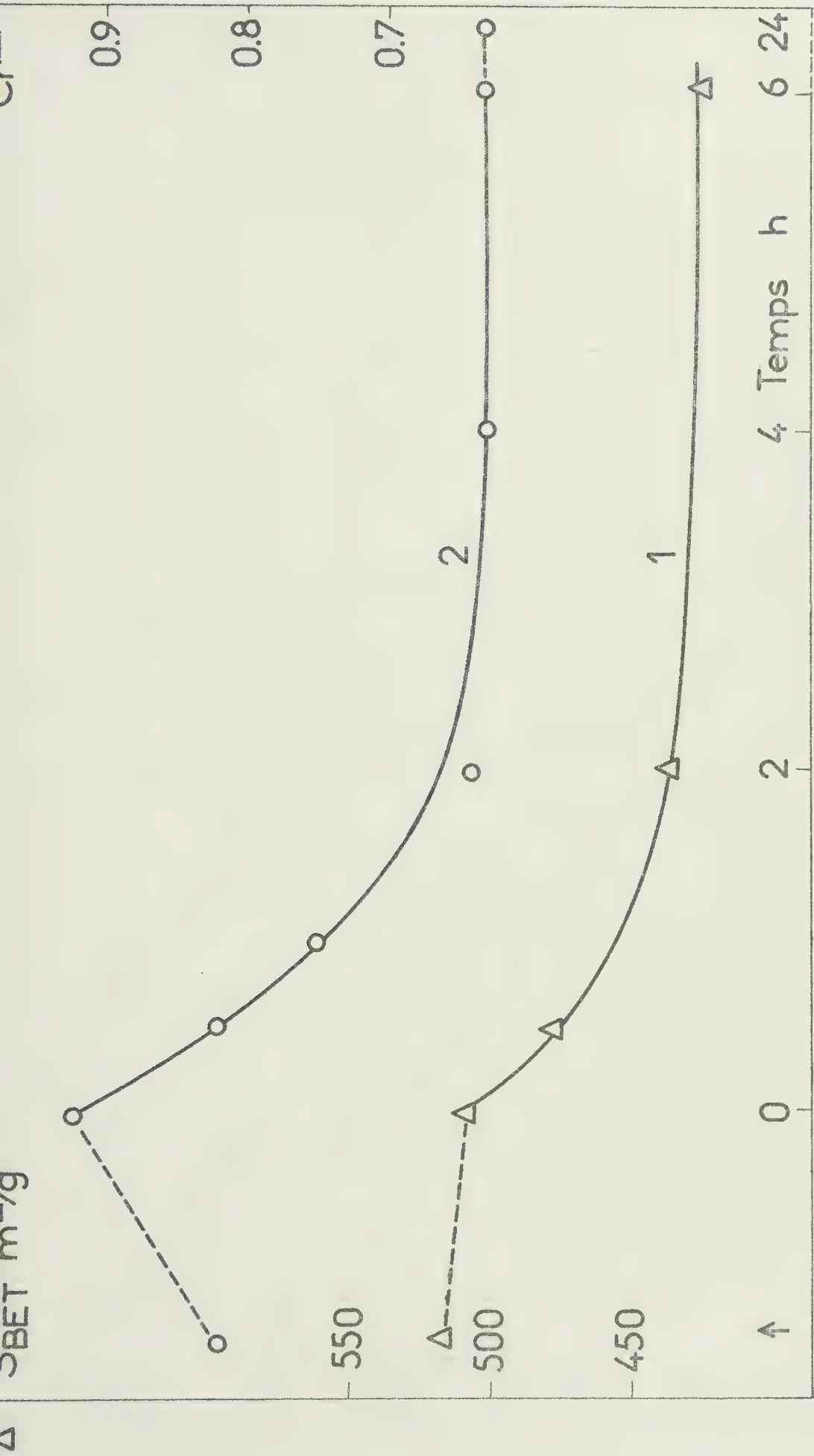
Le n° 1 à 300°C sous azote

Le n° 2 à 550°C sous azote

Les numéros 3 à 7 pour des temps de traitement de 1/2, 1, 2, 4 et 6 heures sous air à 550°C, l'étude étant complétée par un point à 24 heures obtenu indépendamment.

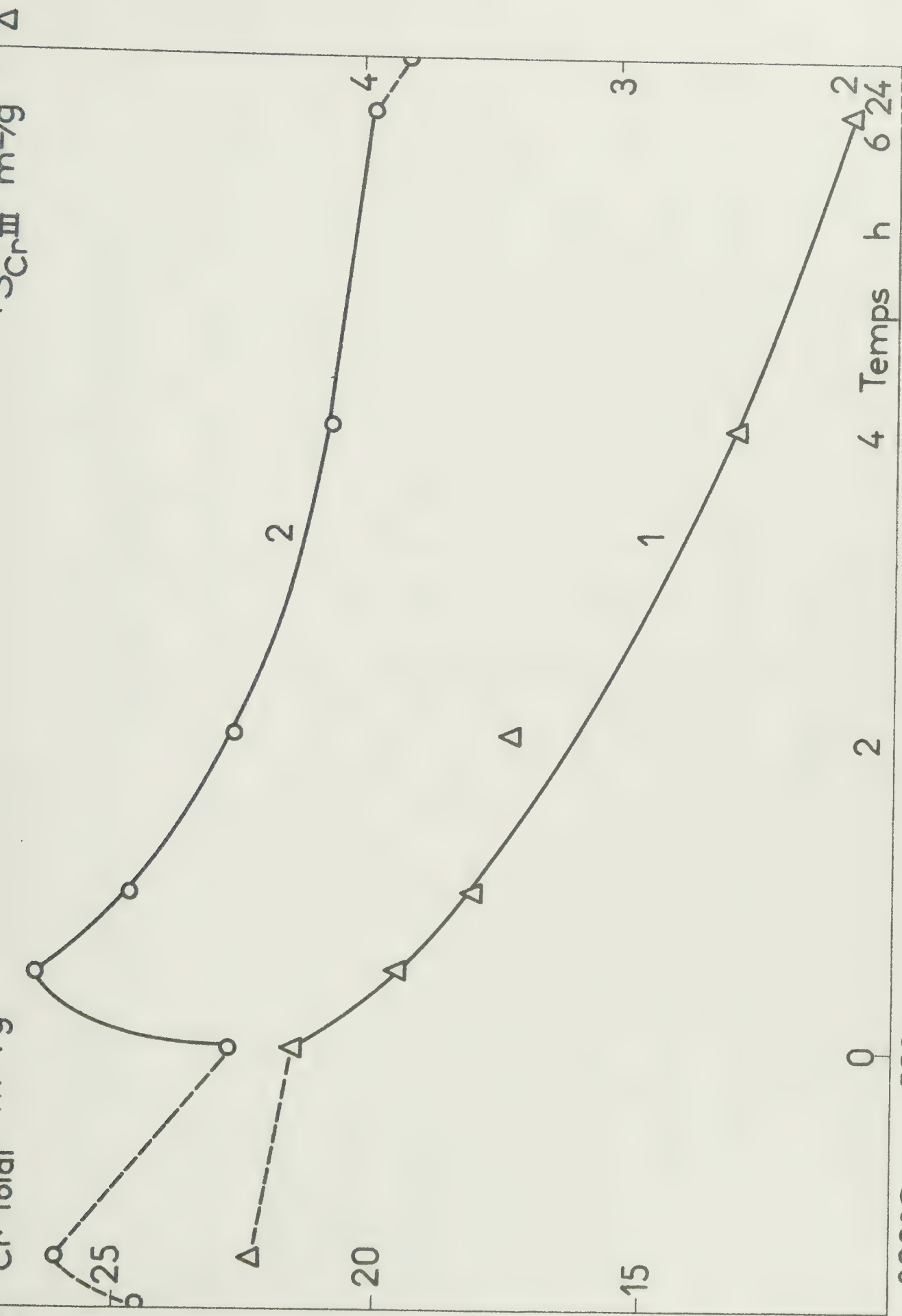
On mesure sur ces solides le degré d'oxydation moyen, les surfaces B.E.T., les surfaces occupées par le Cr^{+3} et le Cr total, les activités catalytiques. Les résultats sont représentés dans les figures 4 et 5. Les activités sont sensiblement constantes dès que le traitement d'activation minimal est réalisé.

Il ressort de cette étude que le traitement d'activation atteint son plein effet au bout d'une heure. Il faut cependant noter que le fait de prolonger le traitement au-delà de cette durée, stabilise les propriétés du catalyseur sans modifier la valeur de son activité. Des solides dont les propriétés au début du traitement thermique sont assez différentes convergent vers le même état final. En particulier, le temps qui s'écoule entre l'imprégnation et l'activation peut modifier dans des proportions importantes la surface du chrome au début de l'activation, mais la valeur finale de cette surface est constante et caractérise le catalyseur (Tableau III). Les variations des valeurs de la susceptibilité magnétique à basse température déterminées sur les mêmes solides seront discutées dans le chapitre consacré aux propriétés magnétiques.



300°C 550°C sous air à 550°C
 sous azote
 jusqu'à 550°C

Fig. 4 - Aire spécifique (1) et % CO_2 (2) au cours de l'activation sous air à 550°C



300°C 550°C
 sous azote jusqu'à 550°C sous air à 550°C
 Fig. 5 - Chimisorption d'oxygène surfaces recouvertes par Cr III (1) et Cr total (2)

EVOLUTION DES PROPRIETES DU CATALYSEUR 3,5 %, ACTIVE IMMEDIATEMENT

APRES SON IMPREGNATION

<u>ECHANTILLON</u>	1	2	3	4	5	6	7
TEMPERATURE °C	300	550	550	550	550	550	550
ATMOSPHERE	N ₂	N ₂	Air	Air	Air	Air	Air
TEMPS D'ACTIVATION (heures)	-	-	0,5	1	2	4	6
Cr ^{III} %	0,81	0,86	0,81	0,83	0,80	0,70	0,725
S Cr m ² /g	20,3	13,8	18,8	16,6	18,3	18,7	19,3

TABEAU III

Un traitement thermique à température plus élevée fait apparaître des différences entre l'activation sous air et celle sous azote : à 600°C, l'activation sous azote donne une activité plus grande que sous air, cette dernière n'étant pratiquement pas différente de celle obtenue à 550°C. Ce résultat, qui sera expliqué ultérieurement est cependant très difficilement reproductible et l'activité obtenue dépend de la durée du traitement, et la durée la plus favorable varie avec le catalyseur. A des températures encore plus élevées, la surface de la silice-alumine chute assez rapidement.

Choix des conditions d'activation :

Les conditions d'activation que nous avons adoptées, et qui sont valables pour tous les catalyseurs sont donc :

température de traitement : 550°C

gaz d'activation : air sec (exceptionnellement azote)

débit : VSH supérieure à 500

durée du traitement : de 1 à 3 heures

Régénération du catalyseur.:

Nous avons vérifié qu'à l'issue de la polymérisation, le catalyseur pouvait être régénéré sous air à 550°C. Le polymère formé est alors simplement brûlé et le catalyseur retrouve au bout d'une heure de traitement toutes ses caractéristiques initiales. Les courbes cinétiques successives sont parfaitement superposables, même après cinq réactions. Ceci n'est cependant rigoureusement valable que si la quantité de polymère formée n'est pas trop grande, ce qui est réalisé dans la plupart de nos essais à basse pression. Pour éviter toute influence incontrôlable ce n'est que dans des cas très particuliers que nous avons utilisé des catalyseurs régénérés. La plupart de nos essais ont porté sur des catalyseurs neufs.

II - TRAITEMENTS ANTERIEURS A LA POLYMERISATION.

De nombreux auteurs font état de traitements antérieurs à la polymérisation, qui permettent d'augmenter l'activité ou de modifier les conditions d'apparition de celle-ci. Ces traitements sont en général des réductions : les premiers, CLARK, FINCH et ASHE ⁽³²⁾ ont montré qu'un traitement préalable par CO à 250°C sous 100 torr permet d'observer l'activité dès - 55°C. Ce résultat est expliqué par la formation d'un ion carboxylate mis en évidence par spectrométrie I.R. Des chercheurs soviétiques ⁽³⁷⁾ ont reproduit ces essais et montré que l'augmentation de l'activité était due non pas à un accroissement du nombre de sites, mais à une augmentation de l'activité de ceux-ci. HILL ⁽³⁸⁾, opérant à 400°C sous 35 torr, a observé que l'activité présentait un maximum étroit pour une durée de traitement de 55 mn, lorsque ce traitement était suivi de désorption. Enfin HOGAN ⁽¹⁴⁾ a montré que le complexe formé entre CO et l'oxyde de chrome était déplacé par le monomère et qu'un complexe site-monomère se trouvait ainsi formé, mais que l'addition d'une molécule supplémentaire de CO bloquait le processus et arrêta la polymérisation.

CLARK et coll. ⁽³²⁾ ont également observé que le contact avec l'éthylène à différentes températures favorisait la polymérisation à - 55°C. AYSCOUGH, EDEN et STEINER ⁽⁴⁾ ont observé un maximum de l'activité à - 22°C lorsque le contact avec l'éthylène avait lieu à 130°C. De la même façon, KAZANSKII et TURKEVICH ⁽³⁾ ont constaté que l'activité à 0°C était multipliée par 10 lorsque le catalyseur avait été en contact durant 30 s à 150°C avec l'éthylène sous pression de 30 torr, mais qu'un traitement à 250°C supprimait l'activité. En traitant par 0,5 mmole d'éthylène par gramme de catalyseur à 1,5 % de chrome, EDEN et coll. ⁽⁵⁾ ont observé une activité maximale à l'issue d'un traitement à 300°C suivi d'une désorption sous vide, mais la même augmentation d'activité était réalisée à cette température par 0,075 mmoles. A 400°C le catalyseur est rendu inactif.

HABESHAU et HILL ⁽³⁹⁾ rapportent qu'il n'y a pas de polymérisation à 250°C. HILL ⁽³⁸⁾ a en outre établi qu'il se produit à cette température une chimisorption en deux étapes, seule la première, étant entièrement réversible par désorption à 400°C, conduit à une

forte activité.

CLARK ⁽³²⁾ a également noté que de nombreux hydrocarbures pouvaient remplacer le monomère dans de tels traitements, avec des résultats analogues.

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence d'un traitement préalable par l'hydrogène. HOLM et CLARK ⁽¹³⁾ rapportent cependant l'existence d'un maximum d'activité pour un traitement à 300°C, suivi d'une désorption sous vide vers 400°C.

De l'ensemble de ces résultats, il ne ressort pas clairement comment se détermine le traitement qui pour un catalyseur donné et des conditions de polymérisation données fait apparaître la plus grande activité possible. Le mécanisme par lequel l'activité est augmentée reste également très obscur. Il a donc paru indispensable d'entreprendre une étude du traitement préalable en opérant plus systématiquement. Cette étude a été commencée par VUILLAUME ⁽²⁷⁾ : il a établi pour le catalyseur standard les conditions optimales du traitement préalable par l'éthylène. Le choix de ce premier réactif s'imposait, puisqu'il est en même temps le monomère ce qui simplifie beaucoup le mode opératoire. VUILLAUME ⁽²⁷⁾ a montré que la courbe de consommation d'éthylène à 250°C est très analogue à celle de la polymérisation à 145°C, avec simplement une période d'induction plus courte (35 s) et un maximum de vitesse faible et de courte durée. Le maximum d'activité à 145°C après contact à 250°C, est atteint lorsque le temps de contact à 250°C, correspond sensiblement au passage par le maximum de vitesse à cette température (Fig. 6). Pour des traitements plus longs, l'activité chute assez nettement et la période d'induction, qui passe par un minimum pour le maximum d'activité, augmente de façon très importante. En partant d'un traitement à 145°C et en polymérisant à 90°C un maximum d'activité plus stable est atteint, et la période d'induction décroît continuellement. Des résultats analogues sont obtenus pour le couple de température 90°C - 23°C. Des traitements successifs à plusieurs températures décroissantes n'améliorent pas l'activité à la température la plus basse, lorsque le premier traitement correspondait déjà à l'optimum. En augmentant la température jusqu'à 330°C, on obtient des résultats analogues à ceux de 250°C. Une élévation plus importante de

température n'est pas intéressante car il risque d'y avoir dégradation des produits de réaction ⁽⁴⁰⁾.

D'une façon générale, la forme de la courbe représentant l'activité à une température T après traitement à une température T' ($T' > T$) est identique à la forme de la courbe cinétique à la température T' (Fig. 6). Ceci indique que la période d'induction en polymérisation directe à la température T mesure le temps nécessaire au monomère pour réduire le catalyseur et former tous les sites. Le fait qu'un traitement à 250°C puisse augmenter l'activité absolue à 145°C montre qu'à 145°C le pouvoir réducteur de l'éthylène est insuffisant pour former tous les sites potentiels du catalyseur. Par contre, comme aucune amélioration nouvelle n'est constatée lorsque l'on dépasse 250°C, le maximum observé pour cette température est bien un maximum absolu. Ce résultat montre que, contrairement à certaines hypothèses de la littérature, c'est bien le nombre de sites polymérisant effectivement que l'on augmente, et non pas seulement l'activité des sites individuels.

Période d'induction après le traitement préalable :

La période d'induction de plus en plus longue que l'on observe lorsque l'on prolonge le traitement à 250°C et que l'on polymérise à plus basse température n'est pas à rapprocher de la période d'induction initiale. C'est un phénomène qui ne traduit pas la résistance plus ou moins grande du catalyseur à la réduction par le monomère mais une réaction parasite ayant lieu à cette température et qu'il faut probablement rapprocher des observations de HILL ⁽³⁸⁾ et de HOGAN ⁽¹⁴⁾ mentionnées ci-dessus, c'est-à-dire qu'il correspondrait à la formation d'une association site-monomère qui est inactive et difficile à rompre. A plus basse température cette réaction ne se produit pas et la durée de la période d'induction tend vers zéro : sur le catalyseur réduit, l'amorçage est presque instantané. Cette conclusion est confirmée par l'observation suivante : si l'on coupe l'arrivée de l'éthylène après passage au maximum d'activité, la réaction reprend ensuite à la même vitesse, sans période d'induction, lorsque l'on rétablit le débit.

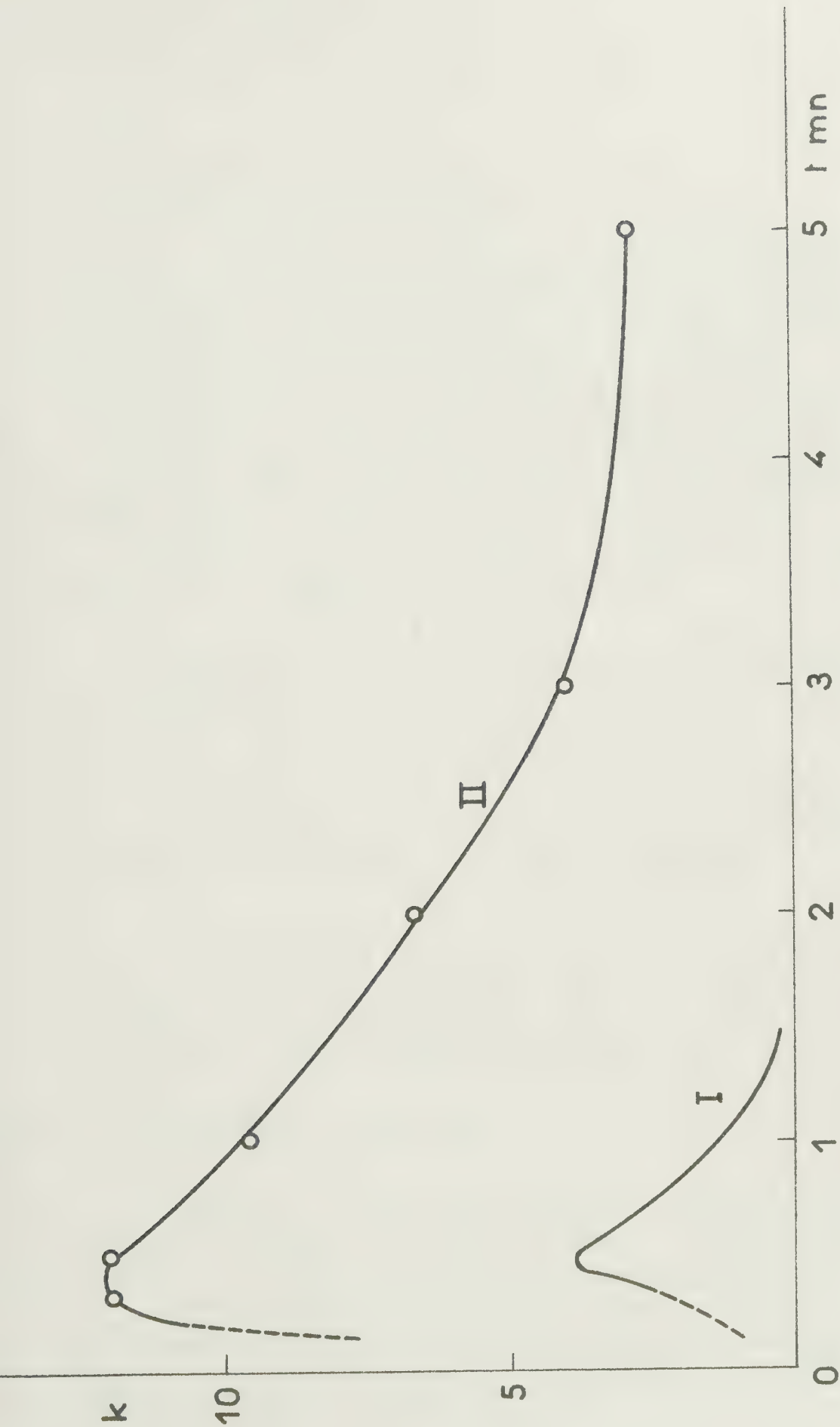


Fig. 6 - Ethylène - Variations comparées de la vitesse de réaction à la température de traitement préalable (courbe I - 250°C) et de l'activité après traitement préalable (courbe II - 145°C)
 Traitement préalable : éthylène 250°C - 0,09 bar - 6,5ml/mn
 Activité mesurée à 145°C

Activité à basse température.

La sensibilité du catalyseur à l'empoisonnement par l'oxygène ou par l'eau est d'autant plus grande que la température est plus basse. Ceci explique en particulier que les mesures d'activité ne soient rigoureusement reproductibles qu'à 145°C. VUILLAUME ⁽²⁷⁾ a étudié l'empoisonnement par l'air et constaté que le catalyseur pouvait être rendu inactif à 145°C si le contact avait lieu avant polymérisation, mais après contact avec l'éthylène cette méthode d'empoisonnement devenait très peu efficace. L'observation d'activités importantes à basse température ($< 0^{\circ}\text{C}$) par suite d'un traitement réducteur résulte donc de la conjonction de deux conditions :

1) la réduction du catalyseur, qui n'a pratiquement pas lieu lors du contact direct à basse température, est achevée et le nombre de sites formé initialement est grand.

2) ces sites portent un complexe actif formé par réaction entre l'oxyde de chrome et l'éthylène, et ce complexe n'a pas une grande réactivité vis-à-vis des impuretés du monomère.

Si l'une de ces deux conditions n'est pas remplie, l'activité du catalyseur devient pratiquement négligeable dès la température ambiante, comme nous le verrons plus loin, et l'on gagne facilement des facteurs de l'ordre de 10 à 30 vers 0°C par un traitement préalable.

Traitement au propylène.

L'étude de l'effet d'un traitement préalable par le propylène présente différents intérêts. On peut se demander tout d'abord si les faibles activités mesurées au propylène résultent du fait que les sites sont de nature différente pour les deux monomères ou bien si le propylène forme des sites analogues mais en plus petit nombre. On peut aussi se demander s'il n'y a pas un effet secondaire lié à la présence des oligomères.

Les traitements préalables ont été réalisés à 145°C et à 250°C. Dans les deux cas la polymérisation a lieu dans les conditions stan-

dard. Les résultats sont représentés dans le tableau IV. Pour les deux températures de traitement, on trouve une augmentation de l'activité dans des conditions très proches de celles de l'éthylène, mais l'augmentation est plus importante à 250°C, peut-être simplement parce que la réduction à 145°C forme des espèces non totalement désorbables à cette température. En outre, la période d'induction disparaît totalement pour les traitements proches de l'optimum et ne réapparaît que faiblement pour des traitements très longs à 250°C. Lorsque l'on prolonge le traitement, l'activité décroît beaucoup plus rapidement que pour le traitement à l'éthylène. Ce dernier point et le fait que l'on puisse augmenter l'activité à l'éthylène dès 145°C semblent montrer que le pouvoir réducteur du propylène est plus fort que celui de l'éthylène.

L'identité des valeurs de l'activité maximale indique que la présence d'oligomères ne joue aucun rôle dans la polymérisation de l'éthylène, et que les sites sont formés en nombre égal dans les deux cas, ce nombre étant probablement caractéristique du catalyseur.

TABEAU IV

Hydrocarbure T°C	C ₃ H ₈				C ₃ H ₆			
	145	145	145	145	145	145	250	250
Temps (mn)	2,8	3	6,5	16	0,2	0,35	0,7	4,5
Activité k (mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹)	6,6	7,75	3,9	0	8	8	11	1,5

Polymérisation de l'éthylène

Activité à 145°C après un traitement préalable par le propane ou le propylène

Traitement au propane.

Il nous a paru utile de compléter cette étude des traitements préalables par des hydrocarbures par des essais avec un réactif non polymérisable. A cet effet, nous avons choisi le propane et effectué toutes les mesures à 145°C après avoir constaté, par des essais à différentes températures que son pouvoir réducteur semblait intermédiaire entre celui de l'éthylène et celui du propylène. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.

On observe, de même que pour l'éthylène et le propylène, un optimum de temps de traitement ; mais cet optimum correspond à une valeur de l'activité assez faible et est précédé d'une diminution importante ; il y a inhibition du catalyseur par les produits de la réduction qui ne sont pas désorbés totalement à cette température, tout comme dans le cas du propylène. Une remontée sous hélium à plus haute température pour désorber ces produits détruit l'activité catalytique.

Conclusion des traitements préalables par hydrocarbures :

L'influence difficilement contrôlable des produits de la réaction de réduction et la possibilité de provoquer à haute température des réactions secondaires font que les résultats de tous ces traitements ne sont pas totalement interprétables. En outre la connaissance du mécanisme exact de la réduction serait indispensable pour pouvoir interpréter quantitativement la consommation de l'hydrocarbure au cours du traitement préalable.

VUILLAUME ⁽²⁷⁾ a étudié par spectroscopie de masse les produits de la réduction par l'éthylène et constaté qu'il se formait pour l'essentiel de l'hydrogène et du CO₂, mais ceci ne tient compte que des espèces désorbables.

Pour tenter de vaincre cette difficulté, il fallait donc poursuivre l'étude avec un composé pour lequel on pouvait espérer contrôler l'élimination des produits formés et qui ne donnait lieu qu'à une réaction simple. Nous avons choisi l'hydrogène de préférence au CO,

plus couramment étudié par d'autres auteurs, avec l'espoir que le seul produit de réaction, l'eau, pourrait être désorbé assez facilement.

Traitements par l'hydrogène :

Les conditions choisies pour les traitements par l'hydrogène sont les suivantes : débit d'hélium : 20 ml/mn ; débit d'hydrogène : 40 ml/mn ; d'où une pression partielle de 0,66 bar. Nous avons vérifié que dans ce domaine, de légères variations de pression ne jouaient aucun rôle sur la réduction.

Le traitement de réduction est suivi d'une désorption de l'eau formée par remontée en 20 mn sous courant d'hélium à 550°C. La polymérisation a lieu ensuite dans les conditions standard. Comme il n'existe que fort peu de données correspondant à ce traitement, une exploration est nécessaire pour définir plus précisément les conditions opératoires. On constate tout d'abord que le catalyseur activé entièrement sous hydrogène à 550°C est inactif, mais par contre un traitement de 15 heures à 200°C ne modifie pas l'activité. Le domaine intéressant est donc compris entre ces deux limites. Nous avons étudié plus systématiquement l'effet d'un traitement d'une durée de 2 heures : l'activité décroît de façon importante à haute température, mais, de plus, on observe un maximum d'activité très important et très aigu vers 250°C. La largeur du domaine de température favorable est au plus de quelques degrés (Tableau V).

Choix du mode opératoire.

Des essais analogues pour lesquels la durée est fixée à une heure et à 1/2 heure montrent que plus le temps de traitement est court, plus la température à laquelle apparaît le maximum est élevée (Fig. 7). Cependant ce mode d'observation est assez difficilement contrôlable. Pour l'étude systématique du catalyseur, il a semblé préférable de fixer la température de réaction et de jouer sur le temps de contact avec l'hydrogène. Comme le maximum d'activité est extrêmement étroit, il est indispensable que le temps de contact avec l'hydrogène soit assez long pour que les variations de la durée de la mise en circuit

TABLEAU V

Température de traitement °C	Aucun traitement	200	240	249	251	253	256	275	300	450	550	550 (a)
Activité k (mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹)	7,05	7	6	7,5	7,6	11,1	7	5,5	3,3	2,4	1,5	0,1
Période d'induction (mn)	5					2					~ 0	

(a) Activation sous H₂ (40 ml mn⁻¹, 1 bar)

Polymérisation de l'éthylène

Activité après un traitement préalable de 2 h par H₂ (0,66 bar, 40 ml mn⁻¹)

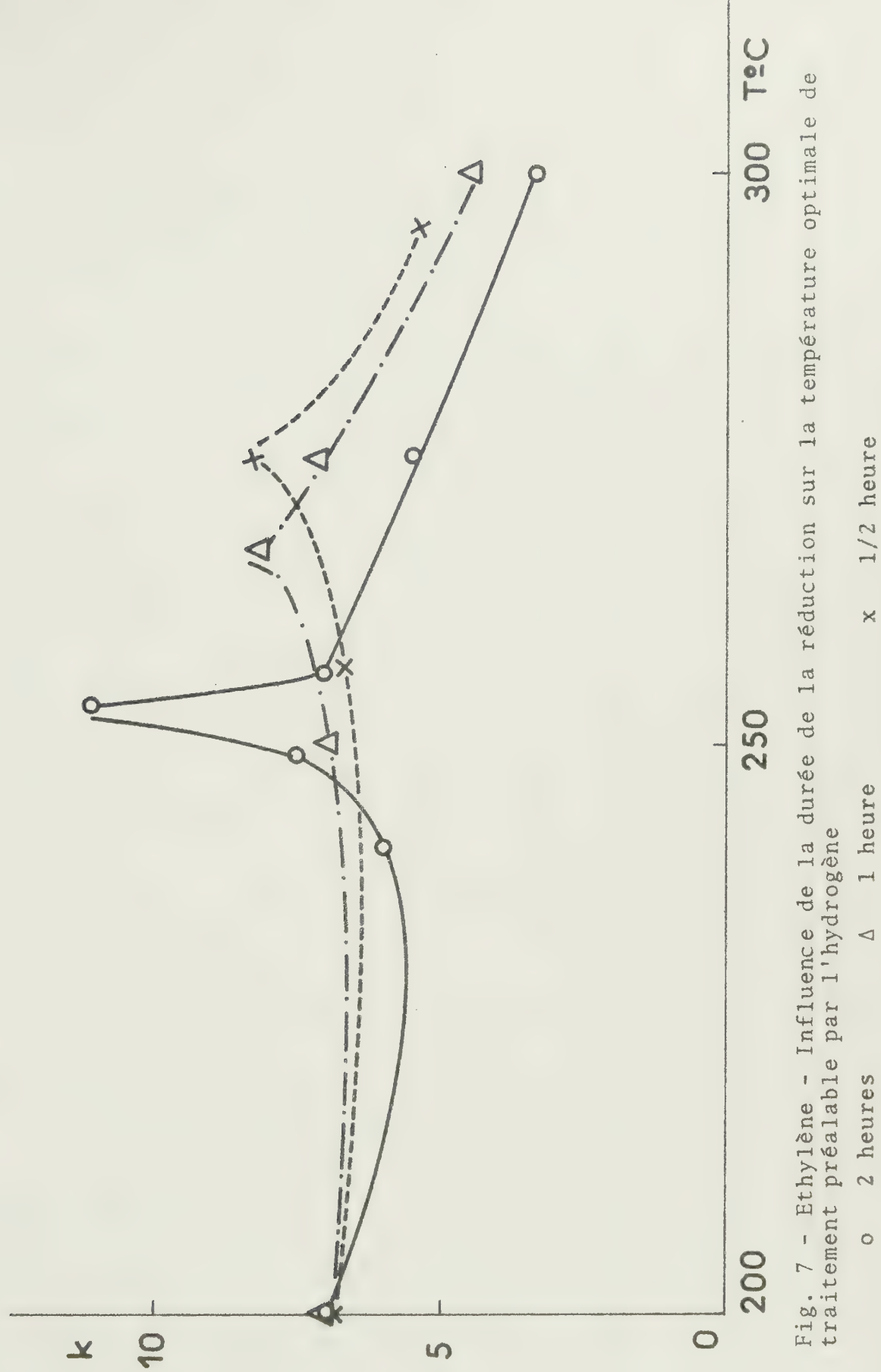


Fig. 7 - Ethylène - Influence de la durée de la réduction sur la température optimale de traitement préalable par l'hydrogène

TABLEAU VI

Temps (mn)	0	7	12,5	12,9	14	15(a)	15,5	30	120
Activité k (mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹)	7,05	6,3	7,2	9,3	7,05	3,2	5,55	5,25	4,45
Période d'induction (mn)	5	3	1,7	1,7	1,7	10	1,7	1,7	1,7

(a) Sans séchage intermédiaire

Polymérisation de l'éthylène

Activité à 145°C après un traitement préalable par l'hydrogène à 295°C
(0,66 bar, 40 ml mn⁻¹)

de ce gaz puissent être négligées. Ceci a conduit à fixer la température de traitement à 295°C, ce qui correspond à un temps de traitement moyen d'environ 10 mn pour tous les catalyseurs.

L'étude du catalyseur à 3,6 % de chrome montre qu'à cette température le maximum est atteint pour un temps de traitement d'environ 12,8 mn et la largeur du pic de maximum d'activité est d'au plus une vingtaine de secondes (Tableau VI).

Un essai supplémentaire à 307,5°C confirme que le temps de traitement est divisé par un facteur 2 lorsque la température augmente de 12,5°C (Tableau VII). L'énergie d'activation correspondante est de 33 kcal.

TABLEAU VII

Température °C	253	275	295	307
Temps (mn)	120	30	12,85	6,5

Polymérisation de l'éthylène

Température et durée du traitement préalable par l'hydrogène donnant l'activité maximale à 145°C.

Lorsque la remontée intermédiaire sous hélium n'est pas effectuée, l'activité du catalyseur reste toujours faible et n'apparaît qu'à l'issue d'une période d'induction très longue qui correspond au temps nécessaire pour désorber une partie de l'eau. Après chauffage à 550°C, il subsiste cependant toujours une période d'induction, qui devient de plus en plus courte au fur et à mesure que la réduction est plus poussée, mais plafonne pratiquement à partir du maximum. Ce n'est que lorsque le traitement réducteur est réalisé à haute température (450 ou 550°C) qu'il y a disparition pratiquement complète de celle-ci. On peut donc soupçonner qu'à l'issue du séchage il reste un peu d'eau adsorbée sur le catalyseur. Mais si l'on tente de l'éliminer en prolon-

geant le traitement sous hélium à 550°C on diminue progressivement l'activité du catalyseur : le composé actif est donc relativement instable à cette température. Le mode opératoire choisi (montée à 550°C, suivie de l'arrêt du chauffage) résulte donc d'un compromis qui permet d'obtenir la plus grande activité possible et la meilleure reproductibilité des essais.

Influence de la température de polymérisation:

En polymérisant à 90°C, on obtient une courbe analogue à celle observée à 145°C (Fig. 8). Mais la décroissance de l'activité avant l'optimum est très marquée et cet optimum, qui ne correspond pas à une valeur plus grande que celle de l'activité sans traitement préalable, est suivi d'une décroissance plus brutale. Comme on pouvait s'y attendre, l'effet d'empoisonnement par l'eau est beaucoup plus marqué qu'à haute température et la période d'induction disparaît, montrant que le monomère n'est plus capable de désorber l'eau résiduelle.

Ces phénomènes sont encore accentués à température ambiante, où en aucun cas l'activité après traitement ne prend une valeur plus grande qu'en l'absence de traitement et où il n'y a pas de période d'induction.

En conclusion, il est donc nécessaire d'opérer à haute température si l'on veut faire des mesures systématiques d'activité après traitement préalable à l'hydrogène. Tous les essais de polymérisation qui suivent seront donc réalisés à 145°C.

Influence de la teneur en chrome et de la nature du support :

Les durées de traitement optimal pour différentes teneurs en chrome du catalyseur à support de silice-alumine sont représentées dans le tableau VIII. On peut les rapprocher de la période d'induction des mêmes catalyseurs en l'absence de traitement préalable : l'évolution de ces valeurs est parallèle, ce qui montre bien que les solides sont d'autant plus facilement réduits par l'éthylène ou par l'hydrogène que leur teneur en chrome est plus faible. Ce résultat est étonnant et indique que ce n'est pas la dispersion sur le support

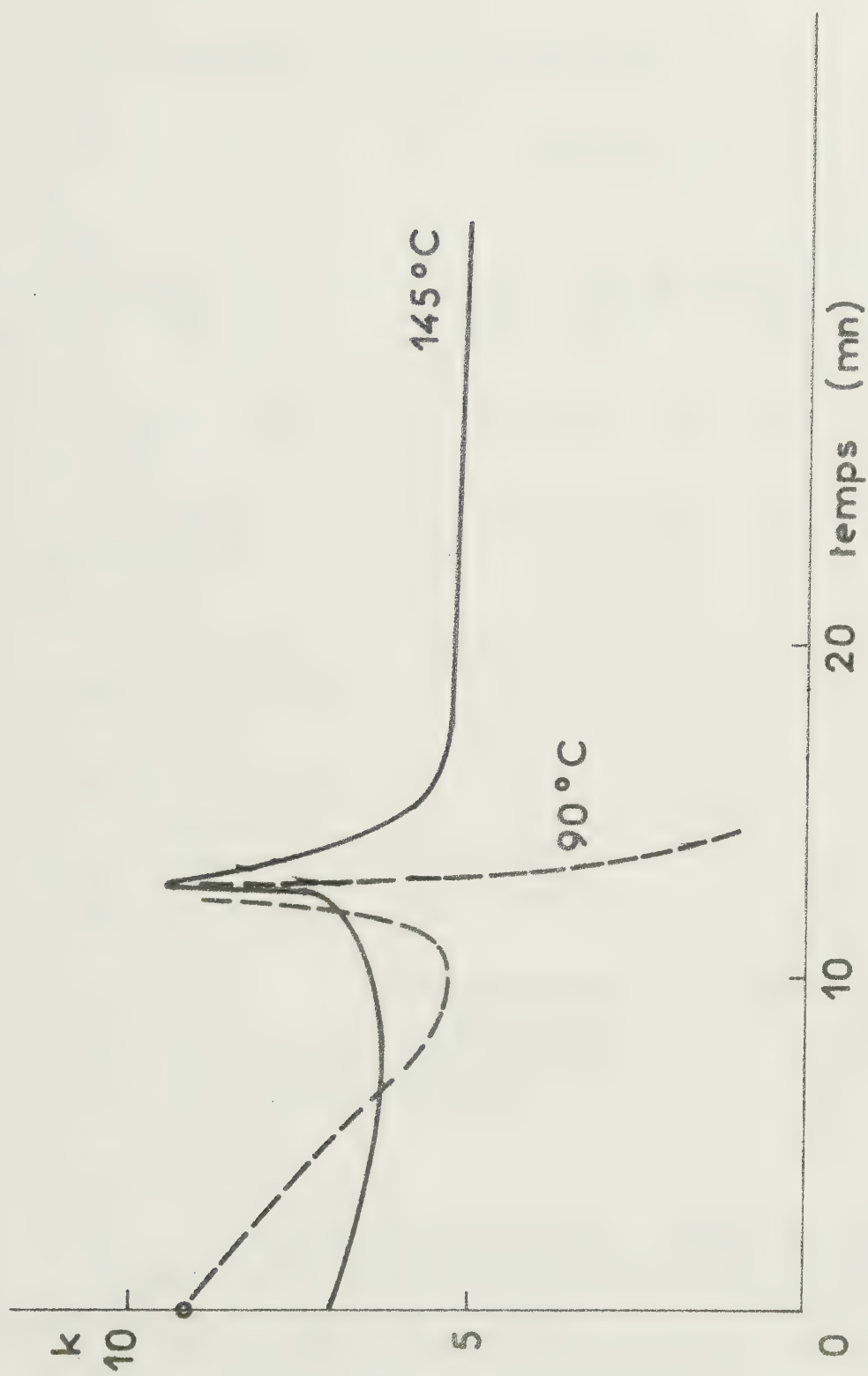


Fig. 8 - Polymérisation de l'éthylène - Variation de l'activité après traitement préalable par l'hydrogène en fonction de la température de polymérisation



qui détermine cette réductibilité.

TABLEAU VIII

Support % Cr	Silice-Alumine					Silice
	0,5	1	2	3,6	9	2,5
Temps optimal (mn)	8,65	9	9,5	12,9	16,25	>40
Activité k (mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹)	6,6	11,1	12,9	9,3	6,6	>4,8
Activité k sans prétraitement	4,2	8,1	11,0	7,05	5,7	3,6
Période d'induction (mn) (activation sous air)	1	1	2	5	10	15

Polymérisation de l'éthylène

Durée optimale de traitement préalable par H₂ à 295°C et activité à 145°C pour différents catalyseurs

Un catalyseur à support de silice pure présente une bien plus grande résistance à la réduction. De ce fait, sa période d'induction est très longue et l'activité qu'il présente en l'absence de traitement préalable est beaucoup plus faible, à teneur égale, que celle d'un catalyseur à support de silice-alumine. Par contre, son activité potentielle est presque du même ordre de grandeur : le nombre de sites est probablement assez peu différent. On s'explique ainsi l'existence d'un maximum de l'activité en fonction de la teneur en alumine, se situant à une faible teneur en alumine ⁽²⁷⁾ : les catalyseurs à forte teneur en alumine ne sont pas actifs ; les cataly-

seurs à trop forte teneur en silice sont trop difficilement réductibles pour que l'éthylène puisse former beaucoup de sites.

III - ETUDE DE LA REACTION. (33)

Les lois cinétiques de la polymérisation de l'éthylène sur les catalyseurs PHILLIPS ont fait l'objet d'études assez nombreuses et quelquefois contradictoires, tant en ce qui concerne l'ordre de la réaction par rapport au monomère, pour lequel on a trouvé des valeurs comprises entre 0 (4, 12) et 1 (3, 12, 28) et quelquefois même 2 (28, 41), que la position du maximum de vitesse en fonction de la température qui se situe selon les auteurs vers 0°C (4), 70-80°C (4, 41, 42), 90°C (3, 41) et même 130°C (45). En l'absence d'un mécanisme de réaction prouvé, il est difficile d'établir des comparaisons entre des essais effectués avec ou sans solvant, à des pressions variant de 0,01 à 50 bars, d'autant que l'état final du catalyseur dépend, comme nous l'avons vu, des conditions du premier contact avec l'éthylène.

Pour éviter toute modification du catalyseur lors du contact avec le monomère, il suffit de procéder à un traitement préalable à une température égale ou supérieure à la plus haute température de réaction. Nous avons préféré partir d'un traitement par l'éthylène à 145°C plutôt qu'à 250°C pour éviter de faire intervenir les effets de période d'induction. En outre, les résultats obtenus sont plus nets.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que lorsque la loi de pression est du premier ordre il est possible de passer des taux de conversion mesurés à l'activité réelle du catalyseur à l'aide d'un calcul assez simple. Ce calcul va être à présent généralisé à tous les ordres de réaction compris entre 0 et 1. Avec les mêmes notations, la variation de débit dans une section de catalyseur dx s'écrit :

$$d(D_x) = - \rho S dx k \left(\frac{D_x}{D_x + d_o} \right)^\alpha$$

d'où :

$$k = - \frac{1}{m} \int_D^{D_S} \left(\frac{D_x}{D_x + d_0} \right)^{-\alpha} d(D_x)$$

Cette expression ne peut être intégrée explicitement pour une valeur de α quelconque. On est donc obligé de passer par une approximation : on effectue un développement limité à 2 termes de :

$$\left(\frac{D_x}{D_x + d_0} \right)^{-\alpha}$$

L'erreur relative commise est inférieure à 5.10^{-3} pour $D/d_0 < 0,2$.

$$\left(\frac{D_x}{D_x + d_0} \right)^{-\alpha} = \left(\frac{D_x}{d_0} \right)^{-\alpha} \left\{ 1 + \alpha \frac{D_x}{d_0} \right\}$$

En intégrant à l'aide de cette expression on trouve :

$$k = \frac{D}{m} \left(\frac{d_0}{D} \right)^{\alpha} \left[\frac{1 - (1 - r)^{1-\alpha}}{1 - \alpha} + \frac{\alpha}{2 - \alpha} \frac{D}{d_0} (1 - (1 - r)^{2-\alpha}) \right]$$

Application à la détermination d'un ordre de réaction :

A l'issue du traitement préalable, le catalyseur est refroidi sous courant d'hélium jusqu'à la température de polymérisation. Lorsque l'équilibre de température est atteint, il est mis en contact alternativement avec le monomère à deux pressions différentes qui ont été choisies de façon à faire apparaître des variations mesurables du taux de conversion mais qui sont suffisamment proches pour que l'on puisse espérer que l'ordre varie peu sur le domaine englobé : les pressions choisies sont 0,18 et 0,07 bar, dans cet ordre. On compense la légère décroissance continue de l'activité en répétant l'opération plusieurs fois et en interpolant les résultats. L'ordre est alors donné par la résolution d'une équation en α .

$$D_1 \left(\frac{d_o}{D_1} \right)^\alpha \left[\frac{1 - (1 - r_1)^{1-\alpha}}{1 - \alpha} + \frac{\alpha}{2 - \alpha} \frac{D_1}{d_o} (1 - (1 - r_1)^{2-\alpha}) \right] =$$

$$D_2 \left(\frac{d_o}{D_2} \right)^\alpha \left[\frac{1 - (1 - r_2)^{1-\alpha}}{1 - \alpha} + \frac{\alpha}{2 - \alpha} \frac{D_2}{d_o} (1 - (1 - r_2)^{2-\alpha}) \right]$$

Le calcul de α à partir de cette expression est réalisé à l'aide d'une calculatrice électronique HEWLETT-PACKARD. Le principe du programme employé consiste à calculer pas à pas chaque membre de l'égalité pour des valeurs de α croissant par centièmes et à déterminer la valeur pour laquelle les deux membres sont égaux.

On obtient ainsi une valeur de l'ordre apparent de la réaction qui n'est valable que pour le domaine considéré, ainsi qu'une valeur de la constante k .

Les résultats obtenus à différentes températures sont exposés dans le tableau IX. On vérifie que l'ordre est 1 à 145°C et décroît jusqu'à l'approche de 0 à - 50°C. En-dessous de cette température, les mesures sont trop fortement perturbées par l'adsorption physique de l'éthylène sur le support pour être significatives. Comme il a été établi précédemment (27, 28) il existe un maximum de vitesse de réaction situé vers 90°C. L'énergie d'activation mesurée à basse température est de 6 kcal environ dans ces conditions.

Interprétation :

L'existence d'un maximum de vitesse avec la température et le passage de l'ordre de réaction de zéro à 1 suggèrent un mécanisme de réaction en phase adsorbée de type LANGMUIR - HINSHELWOOD qui a d'ailleurs déjà été proposé par CLARK et BAILEY (44, 45) sur la base d'études de vitesse de réaction et de masse moléculaire des produits formés. Cependant, comme le montrait GUYOT (46) ni les résultats expérimentaux

proposés, ni même le mécanisme choisi n'étaient dépourvus d'ambiguïté.

TABLEAU IX

Température °C	145	90	23	0°	- 22	- 50
Ordre de réaction	1	0,93	0,73	0,63	0,46	0,25
k mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹	6,8	13,4	5,58	2	0,71	0,13

Polymérisation de l'éthylène

Variation de l'ordre de réaction et de l'activité en fonction de la température de polymérisation (catalyseur standard).

Dans le cas d'une polymérisation de ce type, il faut noter que le centre réactif (le bout de la chaîne en croissance) est fixé et que la réaction a lieu par adsorption du monomère sur une position voisine. Une écriture très simplifiée de la réaction peut être obtenue de la façon suivante :

soient V la vitesse de polymérisation

V_1 la vitesse d'adsorption

V_2 la vitesse de désorption

N_0 le nombre de sites.

Si l'adsorption a lieu au voisinage de N sites en régime stationnaire, l'équilibre s'écrit :

$$V_1 (N_0 - N) - V_2 N - V N = 0$$

soit :

$$N = N_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2 + V}$$

et la vitesse de réaction mesurée est :

$$v = N V = \frac{N_o V_1 V}{V_1 + V_2 + V}$$

Le terme en V_1 dépend de la pression, les autres non. Pour une pression suffisamment élevée et une température assez basse, le dénominateur devient équivalent à V_1 et la réaction est d'ordre zéro. Au contraire, à haute température, V_1 dont l'énergie d'activation est faible devient négligeable devant $V_2 + V$ et v est alors proportionnel à V_1 , d'où une loi du premier ordre.

Lorsque l'énergie d'activation de la polymérisation n'est pas trop grande par rapport à celle de la désorption, il y a un maximum d'activité avec la température. Ce maximum se situe à une température d'autant plus élevée que la pression est plus forte : il a été vérifié qu'il passait de 90°C à 120°C lorsque la pression s'élève de 0,09 bar à 1 bar. CLARK et BAILEY ⁽⁴⁵⁾ le trouvent vers 130°C pour 50 bars.

Pour une réaction aussi complexe, il n'est pas question d'attacher une signification immédiate à la valeur de l'énergie d'activation mesurée, d'autant que les observations aux plus basses températures risquent toujours d'être faussées par un empoisonnement possible du catalyseur. Nous avons constaté que si l'on partait d'un traitement préalable à 250°C au lieu de 145°C, l'énergie d'activation mesurée devenait négligeable ; mais dans ce cas le nombre et l'activité des sites sont tels que l'on ne peut pratiquement pas saturer la réaction, même vers 0°C dans nos conditions de pression.

D'une façon générale, cette interprétation rend compte de la diversité des résultats énoncés plus haut, tant en ce qui concerne la position du maximum de l'activité, que pour l'ordre de réaction ou l'énergie d'activation. Seuls AYSCOUGH et coll. ⁽⁴⁾ ont publié une énergie d'activation plus élevée (14 kcal) mais il semble improbable qu'une telle valeur puisse conduire à l'existence d'un maximum d'activité. Par contre elle pourrait résulter d'un empoisonnement partiel du catalyseur.

Récemment, ERMAKOV et coll. ⁽¹⁶⁾ sont parvenus à des équations formellement identiques aux nôtres, mais qu'ils n'interprètent pas en terme de mécanisme d'adsorption.

Ordres de réaction supérieurs à 1 :

Pour des pressions inférieures à 0,09 bar, à 145°C en l'absence de prétraitement, VUILLAUME ⁽²⁷⁾ a trouvé un ordre de réaction supérieur à 1. En fait, il suffit de mettre le catalyseur en contact avec le monomère à la même température et à une pression supérieure ou égale à 0,09 bar pour trouver ensuite l'ordre 1 à toute pression inférieure. Ce premier contact à haute pression assure un traitement préalable qui forme pratiquement le maximum de sites susceptibles d'être formés à cette température. Une élévation jusqu'à 1 bar de la pression de premier contact n'augmente pas l'activité. L'ordre supérieur à 1 que l'on observe à basse pression résulte de la conjugaison d'un facteur d'adsorption (ordre 1) et d'un facteur de réduction (formation de nouveaux sites lorsque la pression croît, jusqu'à un nombre limite fixé par la température de contact pour un catalyseur donné).

IV - ETUDE DE LA DECROISSANCE DE L'ACTIVITE AU COURS DU TEMPS.

La courbe cinétique de la polymérisation de l'éthylène à 145°C présente une période d'induction, un maximum éventuellement plat et une partie décroissante. Nous avons vu que la période d'induction correspond au temps nécessaire au monomère pour réduire le catalyseur et former tous les sites. Au maximum de vitesse, tous les sites étant formés, on détermine la vitesse réelle de polymérisation sur le catalyseur. Il reste à expliquer le mécanisme de la baisse d'activité après le maximum. Cette décroissance pourrait avoir des origines multiples : encrassement de la surface du catalyseur par le polymère formé, empoisonnement ou désactivation spontanée des sites, destruction de ceux-ci par la poursuite de la réduction par le monomère. On verra dans le chapitre suivant que la connaissance de ce mécanisme est nécessaire, dans le cas du propylène, si l'on veut faire des mesures précises d'activité.

VUILLAUME (27, 28) a montré qu'au cours de la polymérisation de l'éthylène à basse pression (0,09 bar), la surface B.E.T. du catalyseur diminuait continuellement à partir du passage par le maximum d'activité, parallèlement à la vitesse de réaction. Il y a donc bien recouvrement de la surface par le polymère formé et celui-ci n'est pas poreux à l'éthylène. Mais ceci ne démontre pas que l'on se trouve en face de la cause principale ou unique de la décroissance.

Nous allons vérifier l'hypothèse selon laquelle la cause principale de la décroissance de l'activité est le recouvrement de la surface par le polymère formé. Cette hypothèse peut correspondre à deux types de lois, dites "hyperbolique" ou "exponentielle" selon leur expression mathématique (47, 48). Dans le réacteur utilisé, lorsqu'il y a un gradient de pression, l'expression exacte de chacune de ces lois est plus complexe que leur formulation classique. Si l'on suppose que le phénomène d'encrassement est purement local, c'est-à-dire que chaque site n'est encombré que par sa propre production de polymère, la diminution instantanée du nombre de sites est proportionnelle à la production de polymère, ce qui avec les notations habituelles s'écrit :

$$\frac{dk}{dt} = - \beta \frac{r D}{m} \quad \text{où } \beta \text{ est un coefficient caractéristique de l'encrassement.}$$

Au contraire, si la diminution de l'activité résulte d'un mécanisme global, la production d'un site pouvant encombrer les sites voisins, une quantité donnée de polymère détruit des sites en nombre proportionnel à l'activité et il s'introduit un terme carré :

$$\frac{dk}{dt} = - \beta' \left(\frac{r D}{m} \right)^2 \quad \text{où } \beta' \text{ est un second coefficient caractéristique, homologue de } \beta$$

Nous allons étudier comment se traduisent ces hypothèses dans différentes conditions expérimentales. Pour simplifier, nous nous sommes limités au cas où l'ordre de réaction est 1.

Essais à pression atmosphérique sans gaz diluant :

Dans ce cas il n'y a pas de gradient de pression et on trouve les formulations classiques :

$$\text{loi exponentielle : } r = r_0 e^{-\beta t}$$

$$\text{loi hyperbolique : } 1/r = 1/r_0 + \frac{\beta'}{m} D t$$

Un essai effectué dans ces conditions, qui ne sont pas les conditions expérimentales habituelles pour l'éthylène, montre que la loi la plus probable est la loi exponentielle (Fig. 9). On obtient en effet une droite en portant le logarithme de la vitesse en fonction du temps, alors que la variation de l'inverse de la vitesse n'est pas linéaire sur le même domaine. L'écart entre les deux lois n'est cependant pas très important, et comme la masse moléculaire du polymère formé augmente avec la pression, il n'est pas a priori certain que le mécanisme soit le même à plus basse pression.

Essais à 0,09 bar :

Dans ces conditions il faut résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dk}{dt} = -\beta \frac{r D}{m} \\ km = r D - d_0 \ln(1 - r) \end{array} \right. \quad \text{pour la loi exponentielle.}$$

Par élimination, on aboutit à l'équation différentielle :

$$\left(D + \frac{d_0}{1 - r} \right) \frac{dr}{dt} = -\beta r D$$

qui s'intègre en :

$$(D + d_0) \ln r - d_0 \ln(1 - r) = -\beta D t + \text{constante}$$

En portant le premier membre de cette expression en fonction du temps on obtient une droite, pour des taux de conversion décroissant de 70 % à 5 %. Un exemple est donné dans la figure 10. En effectuant le calcul correspondant, dans le cas d'une loi hyperbolique, on trouve une formule analogue à la précédente :

$$- (D + d_0) / r + d_0 \ln (r/1 - r) = \frac{\beta'}{m} D^2 t + \text{constante}$$

qui n'est pas aussi bien vérifiée pour le même essai (Fig. 10).

Dans le cas de la loi exponentielle, la courbe de variation du taux de conversion r en fonction du temps présente la particularité d'être presque linéaire sur un très grand domaine de variation des taux de conversion (70 % - 30 %). En effet si l'on néglige rD devant $d_0 \ln (1 - r)$ on a :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{d_0} \beta r(1 - r)$$

ce qui correspond à un point d'inflexion à $r = 0,5$ et à une pente constante sur un large domaine autour de cette valeur. Or l'enregistrement des courbes cinétiques fait apparaître de façon caractéristique cette partie linéaire lorsque le taux de conversion initial est suffisamment élevé. Dans le cas d'une loi hyperbolique, la partie linéaire serait beaucoup plus restreinte et déplacée vers les fortes valeurs de r ($r > 65$ %).

La conclusion à laquelle on aboutit ainsi est assez inattendue. En effet, du fait de la grande taille des macromolécules formées ($M = 2000$ environ) on pouvait s'attendre à un encrassement du catalyseur par un mécanisme global et non par un mécanisme purement local au niveau de chaque site. Seul un approfondissement de la connaissance du catalyseur permettra, au chapitre IV, de comprendre ce phénomène. Il faut noter cependant que, si le mécanisme local est prépondérant, l'écart entre les courbes reste assez faible pour que l'on ne puisse exclure une certaine contribution du mécanisme global.

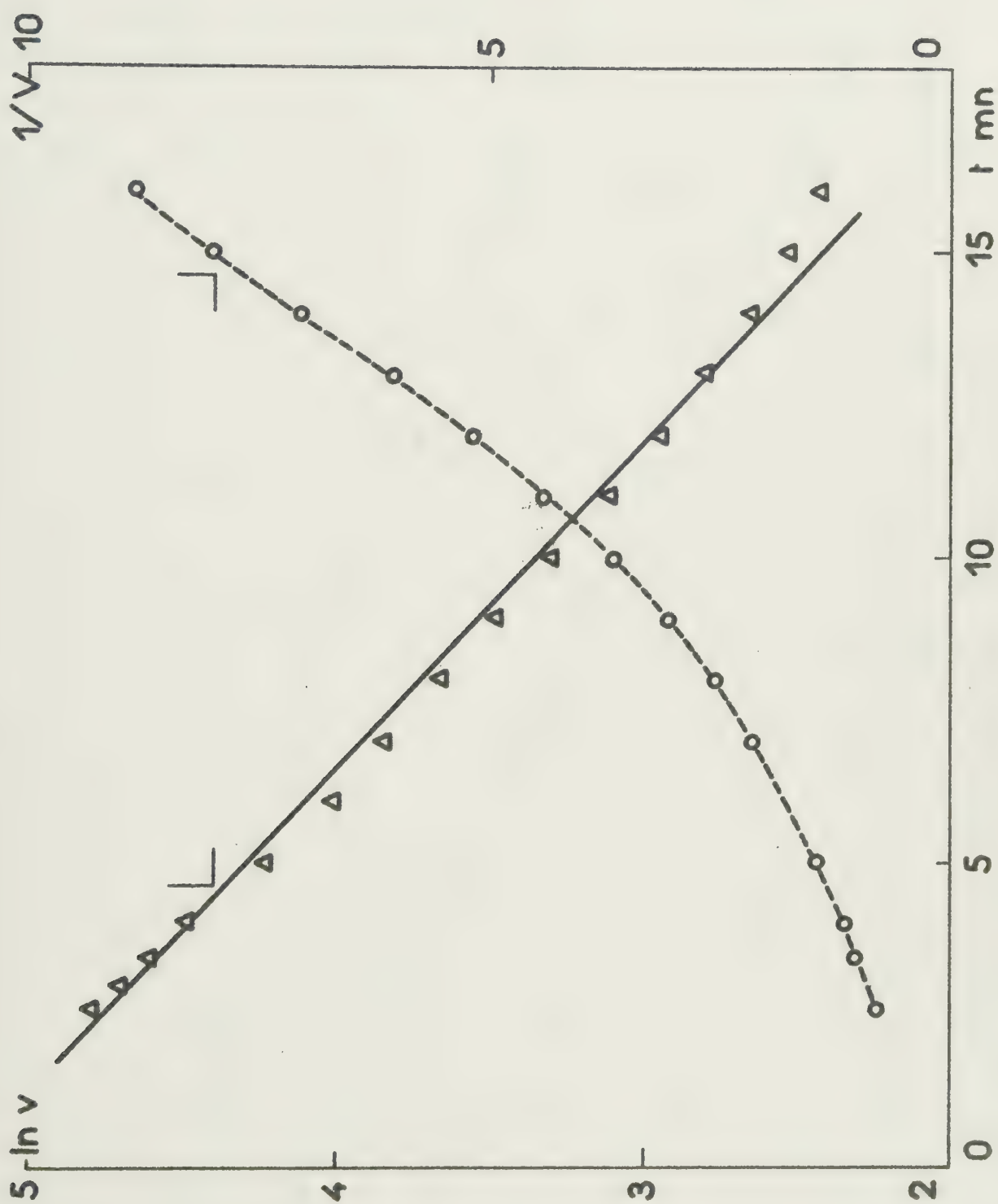


Fig. 9 - Polymérisation de l'éthylène ($p=1$ bar, $T=90^{\circ}\text{C}$)
 Hypothèses de loi de vitesse : Δ loi exponentielle, o loi hyperbolique



Fig.10 - Polymérisation de l'éthylène ($p=0,09$ bar, $T=145^{\circ}\text{C}$)
Hypothèses de loi de vitesse :
 Δ loi exponentielle $(D+do)\ln r - do \ln (1 - r) = A$
 $\circ$ loi hyperbolique $-\frac{D+do}{r} + do \ln \frac{r}{1-r} = B$

C H A P I T R E I I I

P O L Y M E R I S A T I O N D U

P R O P Y L E N E

POLYMERISATION DU PROPYLENEMESURE DE L'ACTIVITE.

La courbe cinétique de la polymérisation du propylène étudiée par DANIEL ⁽¹⁷⁾ et par REVILLON ⁽²¹⁾ à haute pression et par VUILLAUME ⁽²⁷⁾ à basse pression est caractérisée par l'obtention instantanée du maximum de vitesse, d'ailleurs faible, et par une décroissance continue de l'activité. Les vitesses de polymérisation à haute pression sont de l'ordre de 1/100 par rapport à celles de l'éthylène ⁽⁴⁹⁾ ; le rapport tombe à environ 1/6 à 1 bar.

Les difficultés liées à cette forme de courbe cinétique proviennent du fait qu'il faut mesurer une vitesse initiale. Il faut donc que les mesures soient très précises ce qui est rendu difficile par le fait que la vitesse devient rapidement très faible et aussi parce que les premiers points sont perturbés par la réaction simultanée d'oligomérisation sur le support et par la réduction du catalyseur. REVILLON ⁽²¹⁾ avait éliminé l'un de ces facteurs en effectuant une mesure indépendante de l'oligomérisation par chromatographie en phase gazeuse, mais une telle mesure ne donne accès qu'aux plus bas oligomères qui sont seuls désorbés. L'oligomérisation et la réduction sont des phénomènes rapides qui n'interviennent que dans les premiers instants de la réaction. La méthode employée par VUILLAUME ⁽²⁷⁾ à la pression de 1 bar, qui consistait à prendre la vitesse au bout de 1 minute éliminait pratiquement l'influence de ces phénomènes, mais n'aurait pu être appliquée rigoureusement que si la loi de décroissance de l'activité avait été bien connue.

Une autre voie pour minimiser l'effet des réactions parasites est d'augmenter l'activité polymérisante des catalyseurs. Dans ce but, on peut tenter d'opérer dans des conditions analogues à celles qui se sont montrées satisfaisantes pour l'éthylène.

Nous allons donc étudier l'effet des traitements à l'hydrogène et à l'éthylène. Les valeurs de l'activité seront obtenues par la méthode d'injection. L'extrapolation à l'origine se fait selon une loi exponentielle, qui sera vérifiée par la considération de la courbe cinétique elle-même.

Nous supposerons en outre que la réaction est d'ordre 1, ce qui est réalisé, même à haute pression ⁽¹⁷⁾. Dans ces conditions, l'expression de la décroissance de l'activité s'obtient par la résolution d'un système d'équations différentielles qui ne peut être intégré que moyennant une hypothèse simplificatrice.

Nous allons supposer que le taux de conversion n'est pas trop élevé ($r < 0,3$) ce qui est réalisé dès la seconde injection :

$$\left\{ \begin{array}{l} (D + d_0) r = km \\ \frac{dk}{dt} = -\beta \frac{r D}{m} \end{array} \right.$$

D étant variable, de dérivée D' , le système s'intègre en :

$$\ln r/r_0 = -\beta t + \int_0^t \frac{d_0 - D'}{(D + d_0)} dt$$

Pour des injections de forme égale, le second membre, intégré sur toute une injection, est constant. Il traduit une décroissance exponentielle de l'activité, mais comme on peut le voir la connaissance de β ne suffit pas à définir cette décroissance et elle dépend de la forme et de la durée de l'injection.

On opérera donc en effectuant des injections strictement identiques et l'extrapolation linéaire se fait en portant le logarithme du taux de conversion en fonction du numéro d'injection.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : débit d'hélium : 20 ml/mn ; débit de propylène : 40 ml/mn ; durée de l'injection : 10 s, soit 6,66 ml. La température de réaction choisie est de 90°C.

Les injections sont faites manuellement en actionnant le robinet plat à trois voies situé à l'entrée du mélangeur. La durée est contrôlée à l'aide d'un chronomètre. Des essais "à blanc" montrent que la reproductibilité de ces injections est très bonne (environ 1 % d'écart).

Comme c'est la consommation totale de monomère lors de chaque injection qui est importante, l'enregistreur est doublé d'un intégrateur. En by-pass on obtient la valeur de l'injection de référence, que l'on compare à celles obtenues après passage sur le catalyseur.

En l'absence de traitement préalable, les premières injections donnent une série de valeurs décroissantes qui ne semblent suivre aucune loi bien précise, ce qui rend difficile l'estimation d'une valeur de l'activité initiale. Au contraire, après des traitements à l'éthylène ou l'hydrogène proches de l'optimum, seul le premier point correspond à une valeur trop forte de la consommation de monomère. Entre les points suivants, la décroissance de l'activité suit une progression géométrique et on vérifie en portant le logarithme de la conversion en fonction du temps que l'on obtient une droite (Fig. 11). La loi de décroissance est donc bien exponentielle. Après traitement préalable à l'éthylène, la consommation excédentaire de monomère lors de la première injection est faible, ce qui indique que le facteur essentiel de la consommation est la réduction et que la mise en oeuvre définitive du catalyseur, même après un traitement de réduction à l'hydrogène, consomme encore des quantités assez importantes de monomère.

Résultats :

Les valeurs de l'activité obtenues par extrapolation sont très grandes, beaucoup plus grandes que celles observées en l'absence de traitement préalable (Tableau X). Elles tendent à se rapprocher des valeurs correspondant à l'éthylène dans les mêmes conditions (il subsiste un écart d'un facteur 2 à 3). L'activité maximale est obtenue pour les mêmes traitements préalables, mais si l'on prolonge la réduction par l'hydrogène au delà de l'optimum, la décroissance est très rapide. Le maximum d'activité est donc encore plus accentué. Le fait que l'on ait de tels résultats pour des traitements identiques semble bien montrer que l'on se trouve en présence de sites qui, au moins initialement, sont les mêmes pour les deux monomères.

En modifiant largement la pression de mesure (en réduisant le débit de propylène à 6 ml/mn) on conserve la valeur du taux de conversion ce qui constitue une première vérification directe de la loi du premier ordre par rapport au monomère.

TABLEAU X

Durée (mn) traitement	0	11,75	12,5	12,66	12,8	13	0,5*
Activité mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹	1-1,5	3,65	4,5	5,2	5,5	3,9	8

* à l'éthylène

Polymérisation du propylène

Activité à 90°C du catalyseur standard après un traitement préalable par l'hydrogène à 295°C. ou l'éthylène (*) à 250°C.

Comme dans le cas de la polymérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions, les plus fortes activités s'observent dans le cas du prétraitement par l'éthylène. C'est donc celui-ci que nous appliquerons systématiquement dans les essais qui vont suivre. La raison pour laquelle ce traitement est le plus favorable est certainement la même que pour l'autre monomère : dans le cas du traitement par l'éthylène, le site est définitivement formé et très peu sensible à l'empoisonnement, alors que dans le cas du traitement préalable par l'hydrogène, le site n'est formé que lors du contact avec le monomère à 90°C et n'est donc à l'abri ni d'un empoisonnement direct par les produits de la réaction, ni d'un empoisonnement indirect par les impuretés des gaz du circuit.

Mesures en-dessous de 90°C:

En-dessous de 90°C, on constate que la méthode précédente n'a plus lieu d'être utilisée : la courbe cinétique cesse d'être une courbe à décroissance continue et il apparaît un maximum d'activité d'autant plus plat que la température est plus basse. Ce maximum n'apparaissait pas en l'absence de traitement préalable. Cette forme de courbe cinétique est donc à rapprocher de celles qui s'observent pour l'éthylène dans les mêmes conditions, ce qui indiquerait qu'à trop basse tempé-

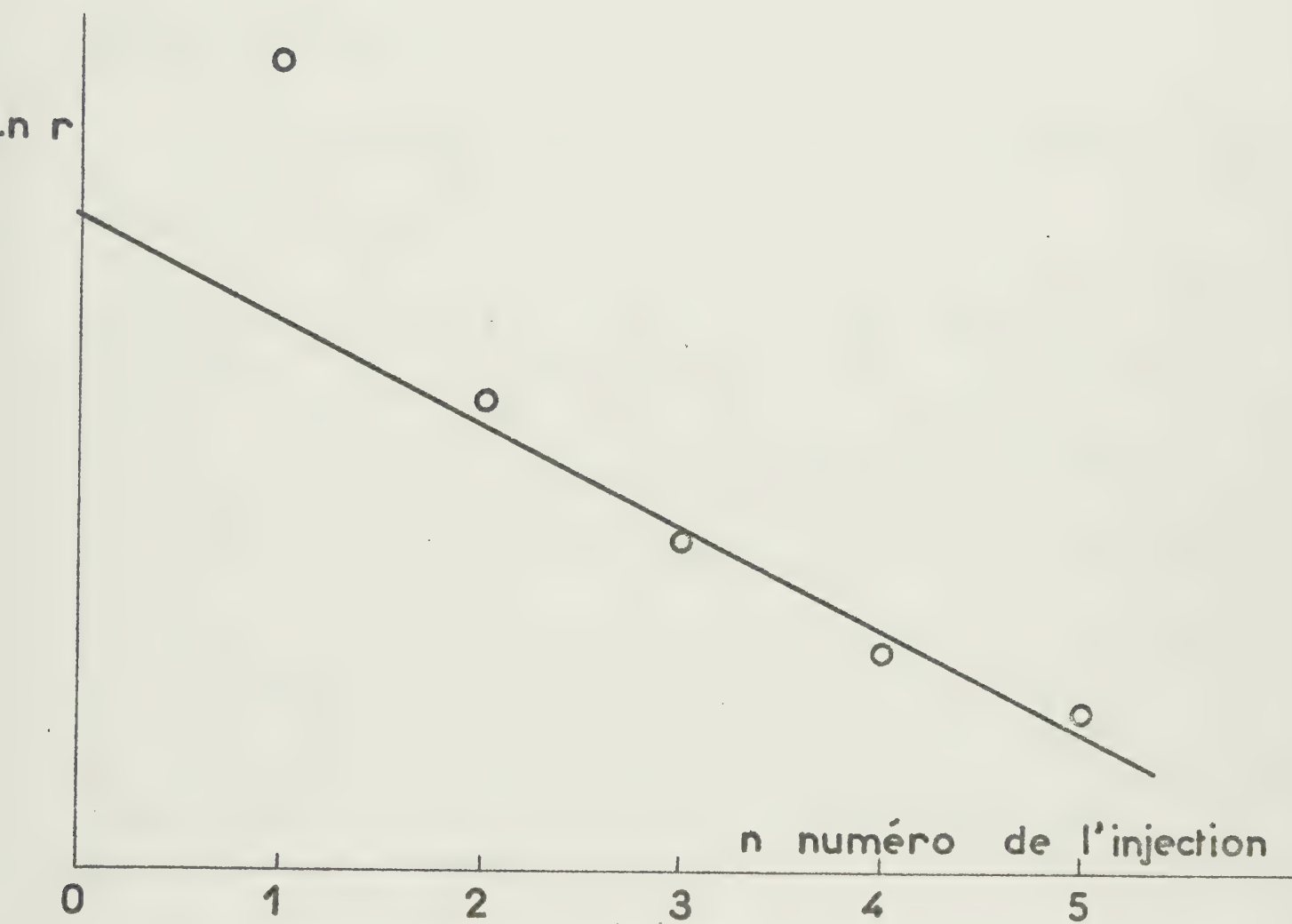


Fig. 11 - Variation de la vitesse de réaction en fonction du nombre d'injections de propylène (catalyseur standard à 90°C)

rature ou bien l'amorçage du site par le propylène se fait mal, ou bien une des espèces formées à 250°C est mal désorbée.

Dans ces conditions, il est possible de prendre la valeur de la vitesse maximale comme mesure de l'activité, tout comme avec l'éthylène, mais nous ne sommes pas en mesure de justifier rigoureusement que c'est bien là une mesure de l'activité car il se peut qu'une partie des sites seulement fonctionne effectivement au maximum.

A des températures proches de l'ambiante, l'adsorption physique sur le support est prépondérante et il devient impossible de faire une mesure précise de vitesse.

Lorsque l'on élève la température au-dessus de 65°C, la courbe cinétique se modifie progressivement, la période d'induction disparaît et la décroissance de l'activité devient de plus en plus rapide. Au-dessus de 100°C, la décroissance de l'activité ne suit plus une loi exponentielle. En outre, la contribution relative de l'oligomérisation est de plus en plus importante. Une étude plus détaillée de la réaction est alors indispensable pour pouvoir faire une estimation de l'activité.

Nous n'avons pas examiné systématiquement pour tous les paramètres définissant le catalyseur l'effet des traitements préalables sur l'activité. En effet, puisque les sites sont les mêmes, il suffit d'effectuer une étude approfondie de la réaction sur un catalyseur. Les résultats pour tous les autres se déduisent alors par simple calcul des mesures faites à l'éthylène.

Etude du recouvrement de la surface par le polymère formé :

Comme pour l'éthylène on étudie la diminution de la surface B.E.T. en cours de réaction. A la température de 90°C, sous pression de 1 bar, cette surface tombe à une valeur pratiquement négligeable au bout de 1/2 heure de réaction (moins de 30 m²/g). Si l'on porte les valeurs obtenues en cours de réaction en fonction du temps, on obtient une courbe de forme sensiblement exponentielle (Fig. 12) donc parallèle à la courbe de décroissance de l'activité. Ce résultat n'est pas sans analogie avec celui obtenu à 0,09 bar avec l'éthylène (27, 28).

Par contre, à 145°C, en l'absence de traitement préalable, la décroissance de surface est très rapide dans les premiers instants de la réaction, mais s'achève au bout d'un certain temps et il reste une surface importante de catalyseur qui n'est pas recouverte par le polymère (Fig. 12).

Si à la même température on étudie l'oligomérisation seule sur un support non chromé, il n'y a pas de baisse de surface décelable même au bout de 30 mn. L'oligomérisation ne joue donc aucun rôle dans la diminution de surface du catalyseur.

Lorsque la réaction a lieu, toujours sans traitement préalable, à une température très basse (0°C et - 15°C), on obtient un résultat assez inattendu, c'est-à-dire que la surface diminue de façon très importante, alors qu'elle varie peu à température ambiante. D'une façon générale, des résultats de mesures de surface après 7 et 30 mn de réaction sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Solide	Réaction	Surface (m ² /g)
Silice-alumine Ketjen		620
"	après oligomérisation (30 mn)	620
Catalyseur standard		450
"	après 7 mn à 90°C	224
"	après 30 mn à 90°C	10
"	après traitement optimal et 7 mn à 90°C	186
"	après 30 mn à 20°C	353
"	après 30 mn à 0°C	260
"	après 30 mn à - 15°C	292
"	après 7 mn à 145°C	240
"	après 30 mn à 145°C	240

Polymérisation du propylène

Etude de la décroissance de la surface B.E.T. du catalyseur après différentes réactions.

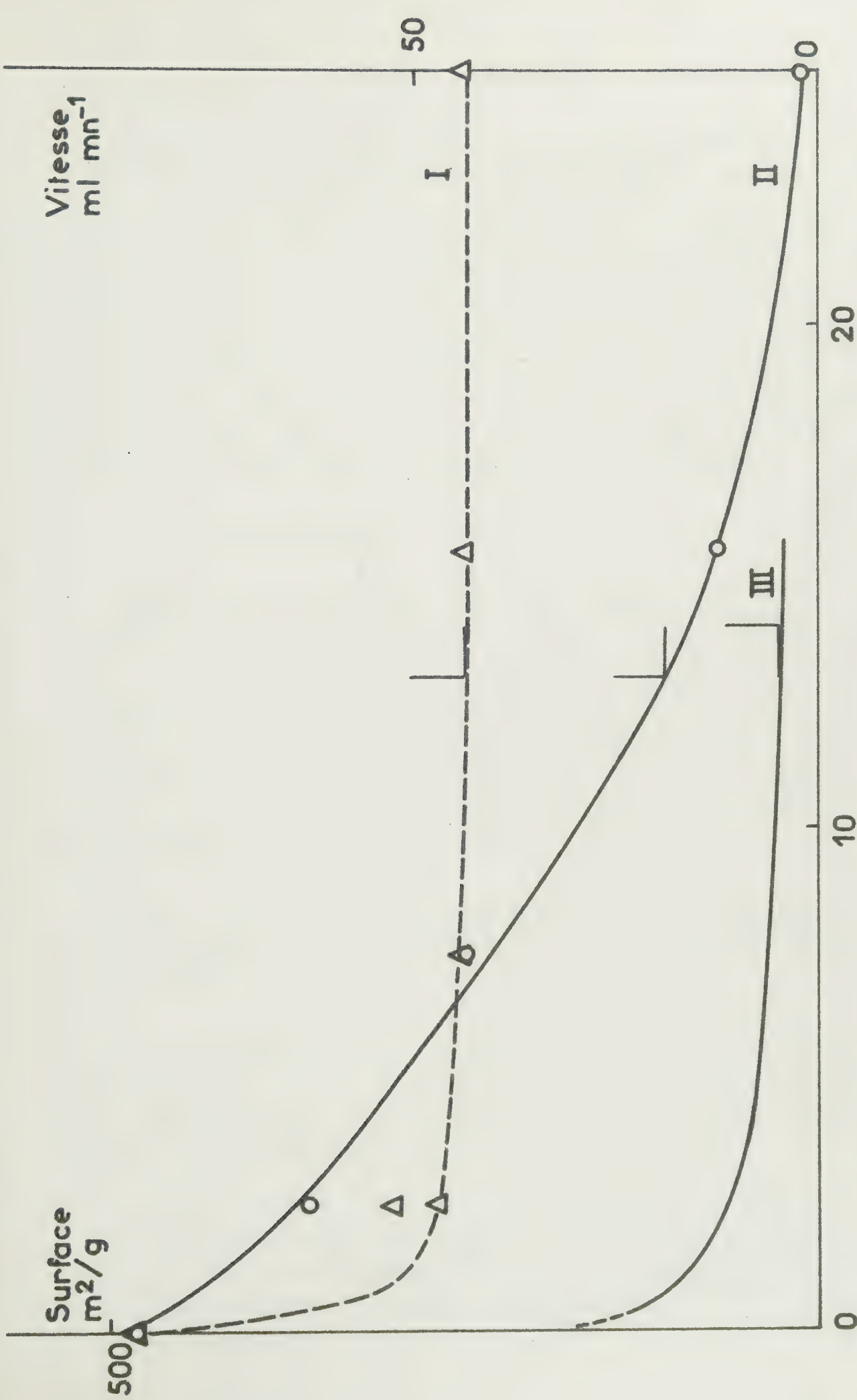


Fig. 12 - Propylène - Variation de la surface totale du catalyseur au cours de la polymérisation du propylène
 I - $T = 145^{\circ}\text{C}$, $p = 1$ bar II - $T = 90^{\circ}\text{C}$, $p = 1$ bar
 III - Courbe cinétique du propylène dans les conditions de la courbe II

Seule une étude très approfondie pourrait conduire de la mesure de surface résiduelle au nombre de sites du catalyseur ou à son activité. Il semble qu'une diminution importante de surface doive correspondre à un nombre élevé de sites alors qu'une diminution rapide mais limitée correspond plutôt à une grande vitesse de réaction. Une bonne approximation, d'origine empirique, consiste à supposer que la surface couverte varie comme la racine carrée de la quantité de polymère formé. On rend ainsi compte du parallélisme qui existe d'une façon générale entre les courbes cinétiques et la chute de surface. Le recouplement des valeurs obtenues selon cette hypothèse et par les différentes autres méthodes paraît assez satisfaisant.

Etude de la réaction :

Nous avons effectué une étude de la réaction analogue à celle de l'éthylène. A 90°C, la mesure de l'ordre de la réaction est compliquée par l'utilisation de la méthode d'élution. On surmonte cette difficulté en effectuant les injections successives à des pressions largement variables, et en ne considérant que les pressions moyennes. Bien sûr, cette méthode serait sans valeur s'il s'agissait de déterminer effectivement les ordres de réaction, mais en fait, il y a juste à vérifier que l'ordre est effectivement 1, comme nous l'avons supposé jusqu'ici pour nos calculs.

Aux températures inférieures à 90°C, la courbe cinétique est de forme identique à celle de l'éthylène et il suffit donc d'appliquer la même méthode.

On trouve ainsi que l'ordre est 1 à 90°C et reste égal à cette valeur à 65°C, 50°C et 23°C. Il est impossible de faire une mesure à plus basse température et de déterminer ainsi un début éventuel de saturation de la réaction.

Il faut donc supposer que cette saturation, si elle a lieu, n'est réalisée que pour des températures bien plus basses et des pressions bien plus élevées que dans le cas de l'éthylène. Ce résultat est en accord avec l'observation faite par DANIEL⁽¹⁷⁾ d'un ordre 1 à 40 bars vers 80°C.

Les valeurs de la constante de vitesse k déduites des mêmes mesures sont présentées dans le tableau XII. L'énergie d'activation qui en résulte est de 10 kcal environ. Elle est donc nettement plus grande que pour l'éthylène (0-6 kcal).

TABEAU XII

Température	21	50	65	90
k $\text{mmole mn}^{-1}\text{g}^{-1}\text{bar}^{-1}$	0,24	1,26	1,80	5,5

Polymérisation du propylène

Variation de l'activité avec la température.

Effet des hautes températures :

Lorsque la température de réaction est élevée au-dessus de 90°C, la vitesse initiale de réaction se maintient mais la décroissance de l'activité est de plus en plus rapide (Fig. 13). Ce résultat est très différent de ce qui s'observe en l'absence de traitement préalable, où l'activité polymérisante tombe très rapidement à une valeur négligeable lorsque la température s'élève. La désactivation du catalyseur ne correspond cependant pas à une destruction totale du site catalytique, car une mesure ultérieure de l'activité polymérisante à l'éthylène à 0°C ne fait apparaître de décroissance rapide du nombre des sites qu'après contact avec le propylène à 140°C (Tableau XIII). Il s'agit donc d'une désactivation partielle des sites, qui les rend inactifs pour le propylène seulement. Ce n'est qu'à bien plus haute température qu'il y a destruction totale de l'activité pour les deux monomères, probablement par réduction ou formation d'un complexe inactif.

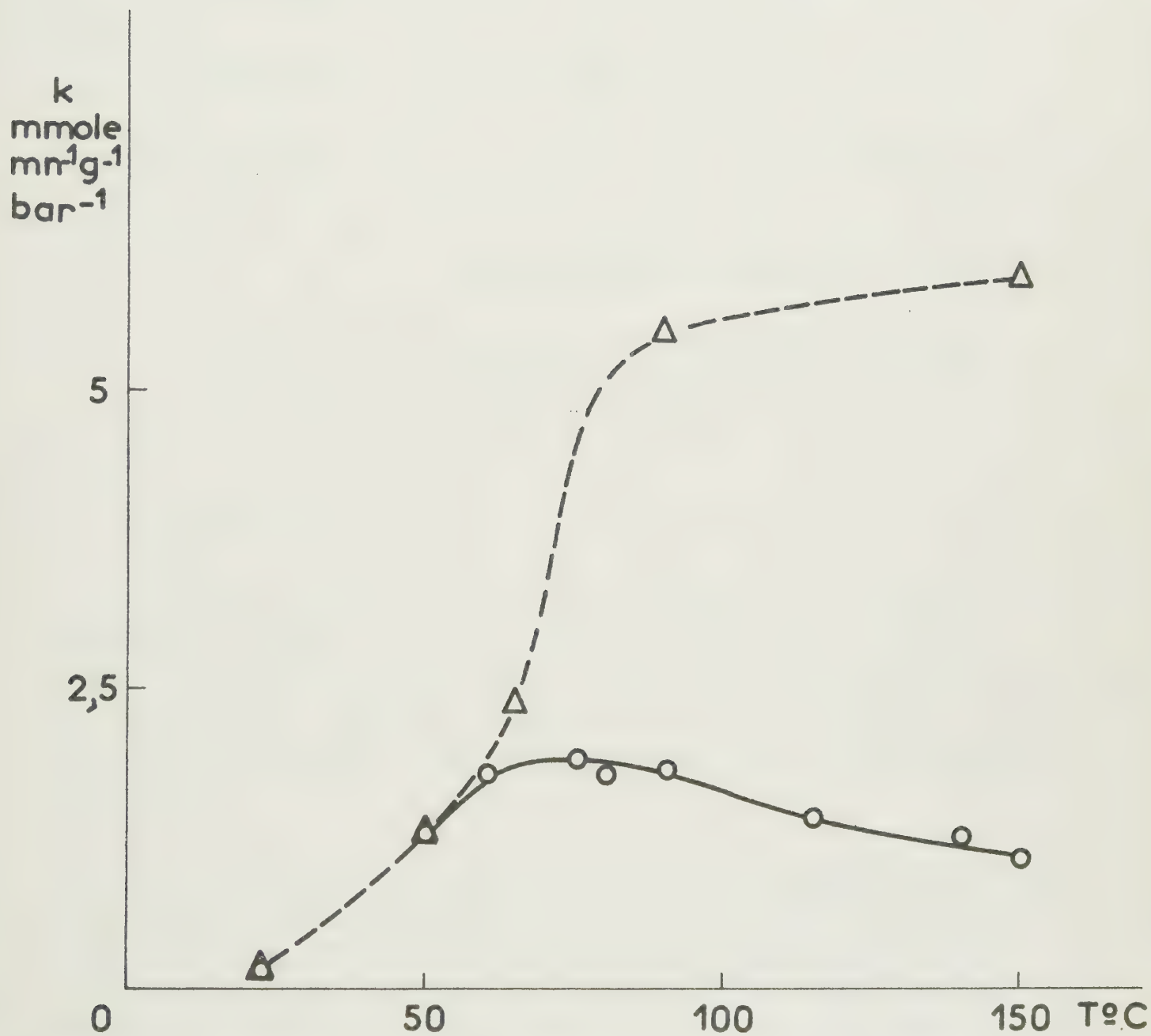


Fig. 13 - Propylène - Activité normale (Δ) et activité résiduelle (o) après 2 mn de réaction en polymérisation du propylène à 0,09 bar

TABLEAU XIII

Température °C	75	95	115	140	150
k propylène	1,92	1,85	1,45	1,31	1,12
k éthylène	7,85	9,07	9,74	5,65	3,46

Polymérisation du propylène

Activité résiduelle après 2 mn de polymérisation du propylène et activité pour l'éthylène à 0°C des mêmes catalyseurs. (catalyseur standard).

Copolymérisation :

La polymérisation simultanée de l'éthylène et du propylène sur les catalyseurs PHILLIPS n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. HOGAN ⁽⁴⁹⁾ signale seulement des essais de copolymérisation qui montrent que la vitesse de réaction du propylène est multipliée par un facteur d'au moins 10 lorsque la concentration relative des deux monomères est de 10 à 1.

C'est sans prétendre entreprendre une étude détaillée que nous avons examiné ce qui se passait lors de la polymérisation simultanée à basse pression. L'établissement d'un double gradient de pression dans le réacteur interdit l'emploi de la méthode d'injection ; toute étude précise est donc par là exclue. Dans tous les cas, la courbe de consommation totale de monomère est de la même forme que celle correspondant au propylène, et se caractérise en particulier à 90°C, même lorsque le rapport éthylène/propylène est de 5/1, par l'absence de toute période d'induction et par une décroissance rapide de l'activité, ce phénomène s'accroissant à plus haute température. Cependant, comme après l'homopo-

lymérisation du propylène, les catalyseurs gardent ensuite une réactivité élevée vis-à-vis de l'éthylène seul.

Alors que les essais réalisés en alternant la polymérisation du propylène et de l'éthylène exposés auparavant auraient pu faire mettre en doute la conclusion selon laquelle les sites pourraient être identiques pour les deux monomères (alors qu'ils sont pourtant formés dans des conditions strictement identiques) ces essais, qui se caractérisent par une activité totale faible et décroissant rapidement, montrent qu'il y a réellement désactivation du catalyseur pour les deux monomères en présence de propylène, et que cette désactivation n'est réversible que pour la polymérisation de l'éthylène.

Comparaison des réactions de polymérisation de l'éthylène et du propylène : position du problème.

Les études de la polymérisation du propylène entreprises précédemment dans le laboratoire, et plus particulièrement celle de VUILLAUME ⁽²⁷⁾ qui opérait dans les conditions les plus proches des nôtres avaient fait apparaître des différences importantes entre les réactions de polymérisation de l'éthylène et du propylène :

- la vitesse de polymérisation de l'éthylène est beaucoup plus grande que celle du propylène. L'écart est maximum à haute pression où il avoisine un facteur 100, il devient plus faible à la pression de 1 bar ou en-dessous où il reste de l'ordre d'un facteur 6 à 10.

- les courbes cinétiques diffèrent beaucoup par leur forme. Alors que la vitesse maximale n'est atteinte qu'après une période d'induction dans le cas de l'éthylène et qu'elle possède une certaine stabilité, l'activité pour le propylène décroît constamment et devient rapidement négligeable.

- certains paramètres de composition ou de traitement du catalyseur conduisent à des propriétés différentes : l'activité ne dépend pas du gaz d'activation dans le cas de l'éthylène. Elle dépend à la fois de la nature du gaz (oxygène, air, azote ou gaz inerte) et du

débit pour l'autre monomère. Lorsque la température de réaction s'élève de 90 à 145°C, la chute d'activité observée dans le cas du propylène est sans proportion avec celle observée pour l'éthylène. Ce résultat est d'autant plus surprenant que dans le premier cas, la réaction parallèle d'oligomérisation a une vitesse qui croît avec la température.

- le maximum de l'activité en fonction de la teneur en chrome se situe vers 2 % dans le cas de l'éthylène, alors qu'il se trouve vers 5-6 % pour le propylène à la pression de 40 bars et vers 4 % à la pression de 1 bar ⁽²⁷⁾, et des essais effectués à 0,09 bar montrent que le maximum se déplace vers 3 %, ce dernier résultat étant très imprécis car l'activité ne peut qu'être estimée dans ces conditions de mesure.

Cependant, nous avons constaté que le propylène pouvait servir d'agent de traitement préalable pour l'éthylène, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former les sites servant pour la polymérisation de ce monomère. Ceci est vrai même lorsque la polymérisation de l'éthylène a lieu ensuite à basse température (0°C), ce qui montre que le complexe actif formé entre le propylène et l'oxyde de chrome est, comme dans le cas de l'éthylène et contrairement à l'hydrogène, insensible à l'empoisonnement. En outre, les mêmes traitements préalables réducteurs qui conduisaient à une forte activité dans le cas de l'éthylène conduisent à une activité initiale maximale dans le cas du propylène, en particulier lorsque l'agent de traitement préalable est l'éthylène. Un catalyseur qui a subi le contact prolongé du propylène seul présente ensuite une activité polymérisante faible pour l'éthylène. Par contre, si l'on respecte l'ordre : traitement préalable optimal par l'éthylène - polymérisation du propylène - polymérisation de l'éthylène, l'activité finale est élevée même lorsque l'étape intermédiaire a lieu à des températures supérieures à 100°C.

L'étude de la réaction après traitement préalable à l'éthylène fait cependant apparaître de nouvelles différences : l'ordre de la réaction est 1 pour le propylène dans tout le domaine de température (20°C à 90°C) où il peut être déterminé, alors qu'il décroît pour l'éthylène. Et surtout l'énergie d'activation de la réaction est de

10 kcal alors qu'elle n'est que de 0 à 6 kcal selon les conditions de traitement préalable dans le cas de l'éthylène, et il n'y a pas de maximum d'activité pour le propylène en-dessous de 150°C.

Il est clair qu'une partie des différences relevées est reliée à la différence des pouvoirs réducteurs des deux monomères, et ce point sera détaillé au chapitre suivant. Cependant, même dans des conditions où l'état de réduction du catalyseur est le même, des différences subsistent. Les écarts entre les variations de l'ordre et de la vitesse de réaction avec la température nécessitent une étude comparative des mécanismes de l'adsorption des deux monomères sur le catalyseur. Cette dernière sera également entreprise dans le chapitre suivant. Enfin, un dernier point, c'est-à-dire la décroissance de l'activité en polymérisation du propylène seul et de l'éthylène en présence de propylène n'a pu recevoir jusqu'à présent d'explication satisfaisante. Il semble que ce phénomène soit lié à la nature même du complexe formé entre le chrome et le monomère, et qui constitue le site actif. Que le site soit formé à partir de l'éthylène ou du propylène, la réactivité vis-à-vis de l'éthylène paraît être la même. Par contre la réactivité vis-à-vis du propylène semble dépendre du réactif initial : elle n'est grande, en début de réaction, que lorsque ce réactif est l'éthylène, et même dans ce cas il semble que le propylène puisse se substituer à l'éthylène à une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée, désactivant ainsi rapidement le catalyseur pour sa propre polymérisation. La seule preuve expérimentale en est que le propylène ne constitue pas un bon agent de traitement préalable pour sa propre polymérisation. Mais aucune des techniques que nous avons envisagées ne donne accès directement au site et cette hypothèse nécessiterait certainement de plus amples confirmations.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS
CINETIQUES

NATURE DES SITES ACTIFS

APPLICATION A L'ETUDE
DE LA DISPERSION DU CHROME

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS CINETIQUES

NATURE DES SITES ACTIFS

APPLICATION A L'ETUDE DE LA DISPERSION DU CHROME

PREMIERE PARTIE.

I - POSITION DU PROBLEME.

Pour proposer un modèle de site à partir de résultats purement cinétiques, nous disposons de données à vrai dire peu différentes de celles qu'ont utilisées la plupart des auteurs. Mais une condition essentielle que devra remplir le modèle proposé est que, partant des mêmes sites pour l'éthylène et le propylène, il explique les différences observées entre les deux monomères.

Le problème est double. Il s'agit d'abord de savoir combien d'atomes de chrome entrent dans le site catalytique. Plus exactement : le site est-il constitué d'atomes de chrome isolés, comme le proposent un certain nombre d'auteurs, ou d'un ensemble plus ou moins grand d'atomes ? Il s'agit ensuite de déterminer dans quel état d'oxydation sont le ou les atomes de chrome constituant le site.

a) degré d'oxydation :

Nous avons vu que l'activité n'apparaissait qu'à partir d'un état de réduction assez poussé du catalyseur, mais que le catalyseur totalement réduit par l'hydrogène n'était pas actif. L'état de réduction du site est donc compris, initialement du moins, entre 6 et 3, ce qui peut se traduire de deux manières : ou bien le site est formé d'un atome unique, et dans ce cas celui-ci se trouve effectivement dans un état de réduction intermédiaire, ou bien il est composé de plusieurs atomes, auquel cas cela pourrait signifier qu'il comprend à la fois du chrome dans un état oxydé et un état réduit.

b) effet de support :

Malgré une certaine complexité apparente des observations, il semble que l'effet de support résulte d'un phénomène principal : les valences les plus élevées du chrome sont bien mieux stabilisées sur la silice que sur l'alumine.

c) effet de la dispersion du chrome :

L'étude de la variation de l'activité en fonction de la teneur en chrome, avec ou sans traitement préalable, fait apparaître deux types de résultats concordants : les périodes d'induction et la durée des traitements réducteurs nécessaires pour obtenir le maximum d'activité croissent avec la teneur en chrome. Cela signifierait que les plus basses teneurs sont les plus facilement réductibles. Ce résultat est a priori difficile à comprendre, car les plus basses teneurs correspondent à la meilleure dispersion de l'oxyde et donc au maximum de l'effet de stabilisation des hautes valences par le support. De fait, ces résultats sont en contradiction apparente avec l'étude de la réduction par l'hydrogène des catalyseurs au chrome faite par HOLM et CLARK ⁽¹³⁾ et qui semble bien prouver que les catalyseurs à très faible teneur offrent la plus grande résistance à la réduction. Nous verrons plus loin que ces contradictions s'expliquent parfaitement mais il convient de noter dès à présent que ceci montre bien que les chromes entrant dans les sites suivent un comportement qui peut être très différent de celui de la totalité du chrome présent, et toute méthode d'observation qui ne donne de renseignements que sur le chrome total en moyenne ne permet de tirer aucune conclusion sur les sites.

Un second aspect de l'effet de la dispersion est la remontée de l'activité rapportée au chrome aux très faibles teneurs en chrome. HOLM et CLARK ⁽¹³⁾ ont observé cette remontée pour un catalyseur sur support de silice-alumine. HOGAN ⁽¹⁴⁾ a noté un comportement identique pour un catalyseur à support de silice pure. Dans les deux cas les mesures d'activité étaient réalisées à haute pression en l'absence de traitement préalable. Pour des catalyseurs analogues, lors de ses essais de mesure d'activité à 0,09 bar, VUILLAUME ^(27, 28) n'a pas observé une telle remontée puisque l'activité s'annulait pour une te-

neur d'environ 0,1 %. Après vérification, nous avons constaté que cette divergence résultait non pas de la différence des conditions de mesure, mais de la difficulté, aux très faibles teneurs, d'éviter l'entraînement de la plus grande partie du chrome par la vapeur d'eau libérée lors du traitement d'activation. En prenant des précautions particulières, consistant essentiellement en une montée de température très lente entre 80 et 200°C, pour empêcher l'élimination brutale d'eau, on observe sur les solides à faible teneur en chrome des activités très importantes, bien plus grandes que celles rapportées précédemment (Tableau XIV). Cependant du fait de la faible concentration de l'espèce active, il suffit de très peu d'impuretés pour empoisonner le catalyseur et la reproductibilité des essais n'est pas totalement satisfaisante. L'influence des impuretés étant moins grande à haute pression, nous utiliserons essentiellement les résultats de la bibliographie pour l'analyse des mesures à basse teneur.

TABLEAU XIV

Teneur en chrome (%) (27,28)	0,1	0,4	0,5	1
Valeurs de VUILLAUME (mmole g ⁻¹ mn ⁻¹ bar ⁻¹)	0	1,8	4,2	8,1
après montée de température très lente	3,9	4,1	5,6	8,1

Polymérisation de l'éthylène

Valeurs comparées de l'activité des catalyseurs à faible teneur en chrome, activés normalement (27,28) et après une montée de température très lente.

Pour interpréter ces résultats, CLARK ⁽¹¹⁾ propose, d'ailleurs logiquement, de supposer que le site est constitué par un atome de chrome isolé sur la surface du support, la proportion

de tels atomes (actifs), par rapport à la totalité du chrome (inactif) devant évidemment croître lorsque la teneur totale diminue. Ce n'est cependant pas la seule hypothèse que l'on puisse formuler, et elle ne rend pas compte du fait que l'activité finisse par décroître à des teneurs très faibles (moins de 100 ppm).

En outre il faut expliquer la présence d'un maximum absolu de l'activité situé vers 2 % pour l'éthylène. La présence de ce maximum d'activité semble suggérer que la surface active est maximale, mais le maximum de la surface en chrome n'est atteint que pour une teneur de 7 % environ, ce qui montre à nouveau que seule une faible fraction de ce chrome intervient.

II - CONCLUSIONS PROVISOIRES.

Certains points ne peuvent être expliqués que si l'on suppose que les sites sont constitués de plusieurs atomes de chrome :

- la chute de l'activité rapportée au chrome à des teneurs très basses (moins de 100 ppm).

- la stabilisation du catalyseur après prétraitement, vis-à-vis de la réduction par le monomère, que ce soit l'éthylène ou le propylène, n'a lieu qu'au maximum d'activité. Ce dernier point s'expliquerait difficilement s'il s'agissait d'une espèce isolée dans un degré d'oxydation intermédiaire (il semble plutôt associé à un mécanisme d'auto-accélération de la réduction, surtout dans le cas du propylène, ce qui suppose que les sites sont contigus).

- la particularité la plus remarquable dont il faut tenir compte est l'existence d'un maximum très aigu de l'activité en fonction du traitement réducteur par l'hydrogène, qui correspond en outre à un état de réduction qui, d'après l'évolution du phénomène lorsque l'on fait varier la température de réduction, semble bien défini.

Il ne faut donc chercher les sites ni dans le chrome aggloméré en plusieurs couches, car l'oxyde de chrome massif, comme les solides à

très forte teneur, est inactif, ni dans les atomes de chrome isolé. On les trouvera donc dans la fraction du chrome rassemblée en monocouche.

Chrome en monocouche :

A titre indicatif, nous allons déterminer quelle est la fraction du chrome située dans les monocouches. Il n'y a aucune méthode directe de mesure. Il faut donc opérer par extrapolation à partir des résultats des mesures de dispersion du chrome faites par REVILLON, en prenant comme départ les catalyseurs aux plus faibles teneurs. En effet, on peut supposer que tout le chrome est alors réparti entre les monocouches et les dicouches. Les valeurs ainsi obtenues figurent dans le tableau XV. On peut voir qu'elles varient parallèlement à l'activité pour les teneurs moyennes et que l'on rendrait bien compte ainsi de l'existence du maximum absolu de l'activité en fonction de la teneur en chrome, situé vers 2 %. Mais les activités correspondant aux plus basses teneurs seraient trop faibles pour s'accorder avec les résultats de HOLM et CLARK. Il faut donc passer à une hypothèse plus restrictive. Nous allons supposer que les sites actifs sont portés par la périphérie des domaines de chrome. On concilie alors deux impératifs :

- a) l'existence du maximum de l'activité en fonction de la teneur en chrome
- b) l'existence d'un maximum de l'activité rapportée au chrome à très basse teneur.

Les conséquences de cette hypothèse sur l'étude de la dispersion du chrome seront présentées à la fin de ce chapitre.

III - INTRODUCTION DU MODELE STATISTIQUE.

Nous avons supposé que le site est constitué de plusieurs atomes de chrome (au moins 2). Le degré d'oxydation intermédiaire entre 3 et 6 qui est le sien peut donc résulter de l'association d'atomes de Cr^{+3} et de Cr^{+6} , sans qu'il soit utile de faire appel à l'existence des degrés d'oxydation inhabituels compris entre ces deux valeurs, dont l'existence effective n'est pas du tout certaine.

Nous allons voir quelles sont les conséquences de cette hypothèse :

on suppose que le catalyseur, homogène, subit par l'hydrogène une réduction homogène, et que chaque atome de Cr^{+6} n'est pas influencé par l'état de ses voisins lors de sa réduction.

Cette attaque peut alors faire l'objet d'un traitement statistique, c'est-à-dire que connaissant le degré d'oxydation moyen, on peut déterminer toute l'organisation de la partie active du catalyseur.

On doit supposer que le site est constitué d'un petit nombre d'atomes (4 au maximum). On sait en outre que son état est assez réduit et comporte au plus autant de Cr^{+6} que de Cr^{+3} .

Si l'on note par d le degré d'oxydation de la fraction active, la probabilité pour un atome pris au hasard d'être du Cr^{+3} est proportionnelle à $2 - d/3$, et à $d/3 - 1$ pour le Cr^{+6} .

Les groupes comprenant :

2 Cr^{+3} , 1 Cr^{+6} sont en nombre proportionnel à $(d/3 - 1)(2 - d/3)^2$
3 Cr^{+3} , 1 Cr^{+6} sont en nombre proportionnel à $(d/3 - 1)(2 - d/3)^3$

Le nombre de tels groupes varie selon une loi présentant en fonction de d un maximum, lequel correspond à la stoechiométrie du groupement choisi. Ce maximum se situe donc à $d = 4$ dans le premier cas, à $d = 3,75$ dans le second cas (Fig. 14). On rend compte ainsi de l'une des propriétés du catalyseur : l'existence du maximum aigu de l'activité en fonction du traitement réducteur. Plus il entre d'atomes dans le groupe, plus le maximum est aigu, mais aussi plus sa valeur est faible. Elle est de 13 % du nombre des chromes dans le premier cas, et de 8,5 % dans le second.

Une première vérification peut être effectuée en dosant le chrome soluble résiduel après le traitement préalable par l'hydrogène à 295°C. Les résultats du tableau XVI montrent que l'optimum correspond à un degré d'oxydation proche de 4. Nous ne tirerons cependant aucune conclu-

TABLEAU XV

% Cr	Nombre de couches	Fraction monocouche	% Cr en monocouche	k
0,15	1,3	0,6	0,09	
0,5	1,5	0,5	0,25	6,6
1	1,54	0,46	0,46	11,1
2	1,755	0,27	0,54	12,9
3,6	2,5	0,13	0,47	9,3
5	2,56	0,05	0,27	

Fraction du chrome en monocouche

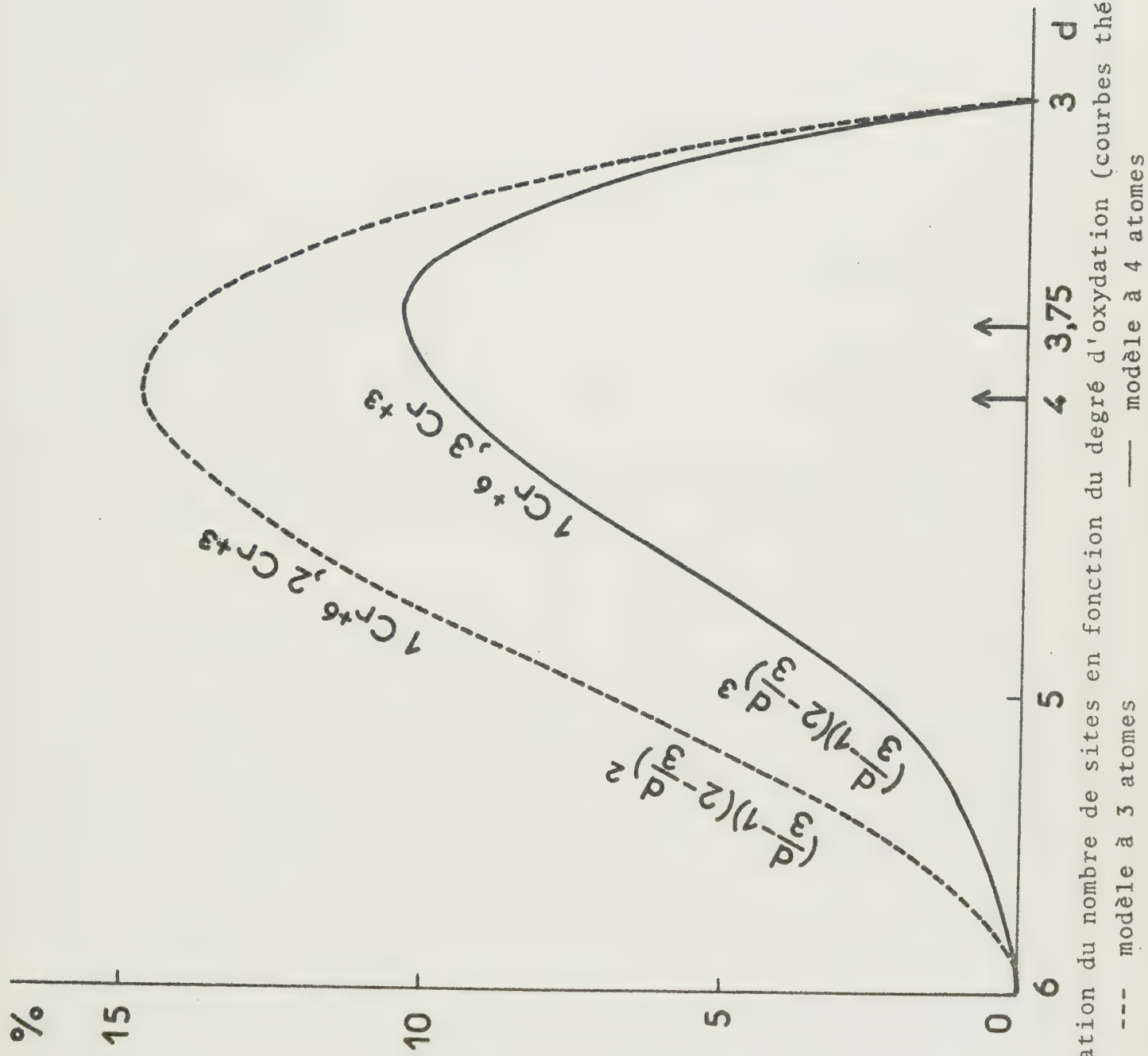


Fig. 14 - Variation du nombre de sites en fonction du degré d'oxydation (courbes théoriques)

sion à partir de cette valeur, car il faut tenir compte de l'hétérogénéité de composition du catalyseur (en particulier une partie importante du chrome n'est pas en monocouche). Cependant, ceci montre bien qu'au maximum de l'activité, avant contact avec le monomère, il subsiste sur le solide une fraction très importante de chrome soluble.

TABLEAU XVI

Durée de traitement (mn)	0	11,5	12,9	18
Degré d'oxydation moyen	5,5	4,3	4,05	3,75

Degré d'oxydation moyen du catalyseur (mesuré par dosage du chrome soluble) après réduction par l'hydrogène à 295°C

IV - APPLICATION A L'ETHYLENE.

L'hypothèse précédente rend bien compte des résultats obtenus avec l'éthylène, à condition de supposer que l'état de réduction du catalyseur en l'absence de traitement préalable est en deçà de l'optimum. Sur la figure 15 sont représentés les effets de différents traitements que peut subir le catalyseur sur le nombre de sites.

a) Forme de la courbe cinétique :

La forme de la courbe cinétique résulte, comme nous l'avons déjà vu, de la réaction lente de réduction du catalyseur par le monomère. On suit donc la branche montante de la courbe et l'activité croît continuellement. VUILLAUME (27, 28) a vérifié par dosage chimique que le degré d'oxydation décroît continuellement durant la réaction. La réduction est limitée à des températures trop basses (par exemple à 145°C), mais uniquement pour la partie active du catalyseur, et l'on n'atteint donc pas le maximum d'activité en l'absence de traitement préa-

lable. Par contre, si l'on s'arrange, par un traitement réducteur, pour partir du sommet de la courbe, la période d'induction tend à disparaître, du moins en l'absence de réactions parasites d'adsorption ou de désorption.

b) influence des conditions d'activations :

La limite de réduction du catalyseur après contact avec le monomère ne semble pas dépendre du degré d'oxydation initial, du moins lorsque celui-ci est assez élevé. On obtient donc la même activité, que l'on effectue l'activation sous air ou sous azote à 550°C. Par contre, lors de l'activation à 600°C, le catalyseur est initialement assez réduit, donc proche du sommet de la courbe. Comme en outre il est alors anhydre on conçoit que l'activité soit grande et la période d'induction très courte. A la même température, le catalyseur activé sous air a un degré d'oxydation nettement moins favorable ; il est donc moins actif.

c) loi de pression :

La loi de pression est en apparence d'ordre supérieur à 1 pour les essais réalisés à 145°C sous une pression inférieure à 0,09 bar. En fait, comme il a déjà été vu, si le catalyseur a subi un contact préalable avec le monomère à plus haute pression ou à plus haute température, il suit exactement une loi d'ordre 1. La loi apparente provient donc du fait qu'en augmentant la pression, on parcourt une fraction de la branche montante. Inversement, cela montre bien que l'on se trouve sur la partie croissante de la courbe, et aussi que la réduction du catalyseur par le monomère est limitée, car sinon il n'y aurait jamais d'ordre strictement égal à 1.

d) effet de support :

Sur silice la réduction est à la fois plus lente et moins poussée que sur silice-alumine. Ce résultat est démontré, d'une part par la confrontation des durées de traitement préalable à l'hydrogène et des durées des périodes d'induction respectives, d'autre part par la

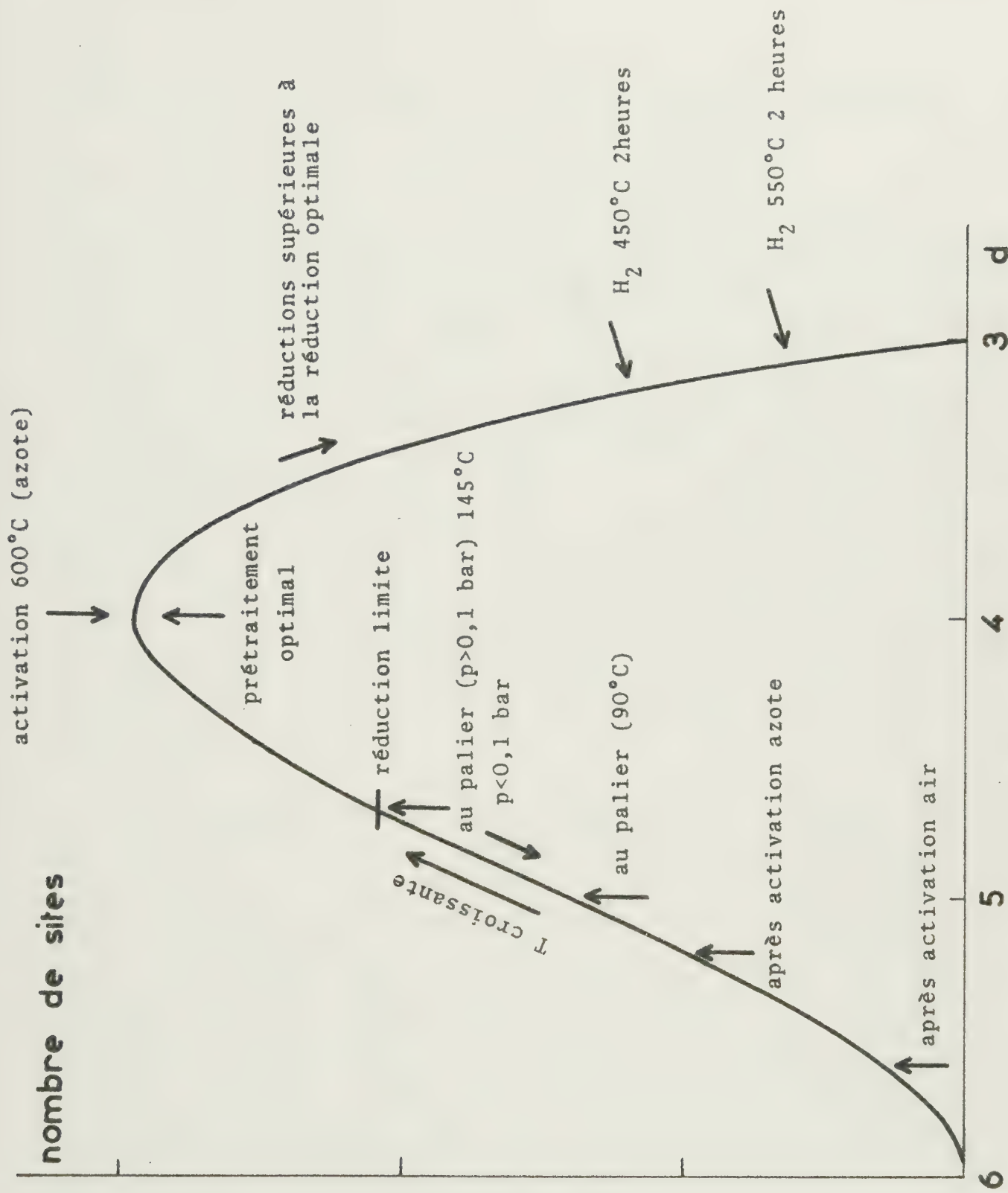


Fig. 15 - Schéma explicatif de l'influence des divers traitements du catalyseur sur l'activité en polymérisation de l'éthylène

confrontation de l'activité avec ou sans traitement préalable.

e) influence de la teneur en chrome :

L'augmentation avec la teneur en chrome de la période d'induction et de la durée du traitement préalable par l'hydrogène ne conduisent, sur un support de silice-alumine, qu'à des valeurs très inférieures à celles observées avec le support de silice pure. Globalement, la hiérarchie entre les deux types de support est respectée et c'est la silice qui stabilise le mieux le chrome dans des valences élevées. Mais l'évolution avec la teneur suggère que l'effet principal n'est pas un effet de dispersion comme on aurait pu s'y attendre (auquel cas les plus faibles teneurs auraient été les plus stables) mais un effet de déplacement sur le support. Au fur et à mesure que la teneur en chrome s'élève, il y a déplacement des domaines de chrome vers les régions du support où la silice prédomine. Plus simplement, cela peut signifier que le chrome se fixe d'abord à la limite de la frontière silice-alumine, puis que les domaines, une fois organisés, croissent pour l'essentiel sur la silice.

Les profils de réduction par l'hydrogène du catalyseur, publiés par CLARK ⁽¹³⁾ ne sont pas incompatibles avec cette interprétation, comme on pourrait le penser d'abord. En effet, alors que l'essentiel de la réduction a lieu à une température d'autant plus basse que la teneur est plus élevée, ce qui est parfaitement logique puisque le chrome se rapproche progressivement de l'état massif, aux teneurs intermédiaires, qui correspondent aux catalyseurs qui possèdent la plus grande activité absolue, il subsiste une traînée à haute température : c'est donc qu'une faible fraction de ces catalyseurs est très difficilement réductible. Pour les fortes teneurs, inactives, cette traînée n'est pas visible alors que l'aire totale de la courbe, représentant la consommation totale d'hydrogène, est bien plus grande. Cette traînée semble donc bien être associée aux seuls catalyseurs actifs.

V - APPLICATION A LA COMPARAISON ETHYLENE-PROPYLENE.

Les différences entre les réactions de polymérisation de l'éthylène et du propylène ont été énumérées à la fin du chapitre précédent. L'absence de période d'induction dans le cas du propylène pouvait faire penser que l'activité se développait uniquement sur des sites préexistant après l'activation, ce qui aurait expliqué les valeurs faibles de l'activité polymérisante. Cependant, la décroissance de l'activité avec le degré d'oxydation initial dans le domaine 5,6 - 4,5, la forte chute de l'activité lorsque la température de réaction s'élève de 90 à 145°C et surtout le fait que le propylène puisse servir d'agent de traitement préalable pour l'éthylène et qu'il est même efficace à plus basse température que l'éthylène montrent que cette explication ne saurait être la bonne. La courbe cinétique de la polymérisation de l'éthylène après un traitement préalable par le propylène est tout à fait semblable à la courbe cinétique du propylène et se caractérise par la disparition totale de la période d'induction. De plus, à haute température, le propylène détruit l'activité polymérisante beaucoup plus vite que l'éthylène lorsque l'on prolonge le traitement. Cet ensemble de résultats suggère donc une autre explication : le pouvoir réducteur du propylène (qui est aussi son pouvoir de former, puis de détruire les sites) est beaucoup plus grand que celui de l'éthylène et la réaction de réduction arrive très rapidement à son terme. On peut vérifier simplement ce point en constatant qu'après un contact avec le propylène à 90°C durant 1 mn, il n'y a pratiquement plus de chrome soluble sur le catalyseur à 3,6 % de chrome. Ceci entraîne que le nombre de sites formés dans ces conditions est faible. En effet, considérons la courbe de la figure 16 qui est analogue à celle déjà utilisée pour l'éthylène. Après un premier contact avec le propylène, on se trouve très au-delà du maximum du nombre de sites. Ce n'est qu'en partant initialement de ce maximum, qui correspond à un état assez stable, que l'on obtient une activité portant sur un nombre de sites comparable à celui observé avec l'éthylène.

Nous allons vérifier que cette hypothèse fait disparaître les contradictions apparentes entre les résultats de l'éthylène et ceux du propylène.

nombre de sites

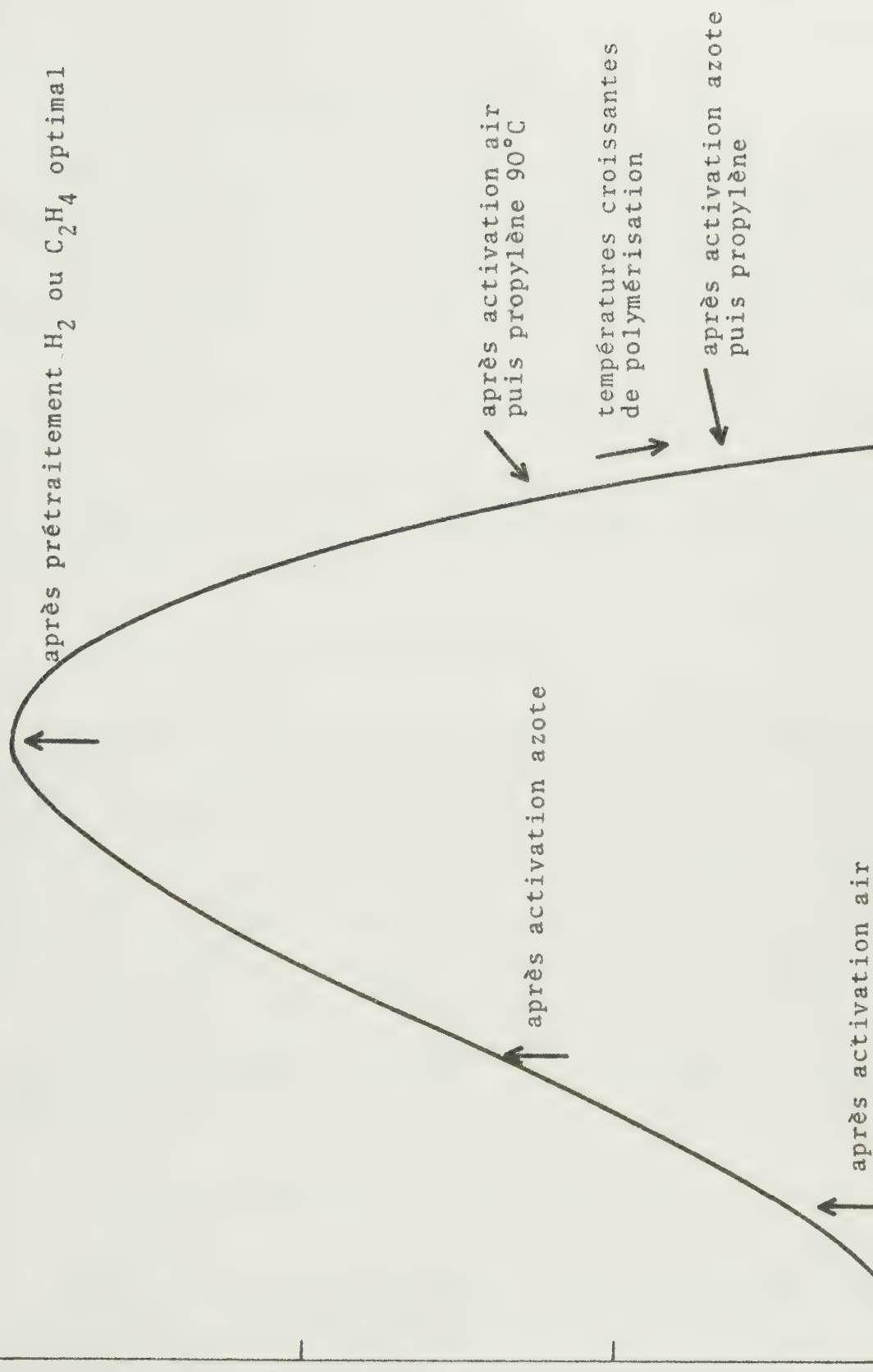


Fig. 16 - Schéma explicatif de l'influence des divers traitements du catalyseur sur l'activité en polymérisation du propylène

a) forme de la courbe cinétique :

Simultanément, une réduction très rapide et un amorçage quasi-instantané font que la polymérisation débute à son maximum sur un petit nombre de sites. La vitesse décroît ensuite soit par destruction des sites, soit par encrassement par le polymère formé comme dans le cas de l'éthylène.

b) décroissance de l'activité avec le degré d'oxydation initial :

Lorsque le degré d'oxydation initial est élevé (activation sous air) on stabilise un degré d'oxydation final plus élevé, d'où une activité plus forte.

c) effet de la teneur en chrome :

Le monomère étant trop réducteur, l'activité sera d'autant plus grande que le catalyseur est plus difficilement réductible. Le maximum absolu d'activité sera donc déplacé vers des teneurs plus hautes que dans le cas de l'éthylène, ce que l'on observe effectivement. Cependant, si l'on diminue la pression du propylène, on tend à rapprocher ses propriétés réductrices de celles de l'éthylène et l'on déplace la position du maximum d'activité de 5-6 % de Cr (40 bars) à 4 % (1 bar) et même à 3 % (0,09 bar), alors que le maximum potentiel du nombre de sites, déterminé par la position du maximum d'activité après traitement préalable pour l'éthylène, se situe vers une teneur de 2 %.

d) chute de l'activité à haute température :

Il paraît exclu d'interpréter la chute de l'activité au-dessus de 90°C pour le propylène par le mécanisme d'adsorption, car cela introduirait des valeurs de l'énergie d'activation de 15 kcal pour la partie décroissante de la courbe au lieu de 4 kcal dans le cas de l'éthylène. Plus simplement, comme on se trouve sur la branche descendante de la courbe de la figure 16, il y a destruction des sites lorsque la température croît.

e) écart d'activité éthylène-propylène :

On a vu que l'activité polymérisante est plus grande pour l'éthylène que pour le propylène pour un catalyseur donné. Cet écart n'est pas fixe en fonction de la pression et s'accroît lorsque la pression augmente (facteur 6 à 10 à 1 bar, contre 100 à 40 bars) : toute augmentation de pression favorise la réduction ce qui ne peut qu'augmenter le nombre des sites dans le cas de l'éthylène, et le diminuer dans le cas du propylène (branches opposées de la courbe).

f) activité à basse température :

A des températures aussi basses que -15°C , le catalyseur est inactif pour l'éthylène en l'absence de traitement préalable, alors que nous avons vu, par mesure de la surface de support résiduelle, que le catalyseur est faiblement actif pour le propylène. Dans le cas de l'éthylène, il n'y a pratiquement pas de réduction du catalyseur à cette température ce qui entraîne qu'il y a peu de sites (l'activité de ceux-ci est en outre faible) alors qu'en affaiblissant le pouvoir réducteur du propylène par l'abaissement de la température on atteint probablement un état proche de l'optimum, ce qui fait que malgré la faible activité de chaque site séparément, l'activité totale n'est pas négligeable.

g) traitement prolongé au propylène :

Après contact prolongé avec le propylène, le nombre de sites résiduel est très faible et l'activité mesurée en polymérisation de l'éthylène est aussi très faible.

Conclusion :

Les hypothèses qui ont été adoptées pour chacun des deux monomères rendent compte de leurs propriétés respectives et permettent de comprendre l'origine de la différence existant entre eux. Cependant ces résultats ne constituent pas une vraie démonstration de l'hypothèse concernant la nature des sites, et c'est dans le but de tenter une telle démonstration que nous avons réalisé de nouvelles expériences, consistant soit à modifier le catalyseur, soit à jouer sur certaines particularités de la réaction.

DEUXIEME PARTIE.

I - CATALYSEURS MODIFIES.

On remplace le chrome par un élément susceptible d'avoir des propriétés analogues en polymérisation de l'éthylène et du propylène, mais présentant cependant certaines différences caractéristiques. Le choix s'est porté sur le molybdène, qui entre dans la composition d'un catalyseur de polymérisation des oléfines qui a fait l'objet non seulement d'un brevet ⁽⁵⁰⁾ (catalyseur de la Standard Oil) mais encore d'applications industrielles. Bien que tout permette de penser que le mécanisme de la polymérisation n'est pas essentiellement différent dans les deux cas, et en particulier le fait que le molybdène est l'homologue du chrome dans la classification périodique (l'élément suivant, le tungstène, catalyse également la polymérisation de l'éthylène), une différence essentielle apparaît lors de la mise en oeuvre de ces deux types de catalyseurs : le catalyseur à l'oxyde de molybdène a pour support préférentiel l'alumine et non la silice-alumine, et il doit de plus subir un traitement réducteur préalable à 500°C environ par l'hydrogène pour être actif. Ceci semble indiquer que la phase de réduction du catalyseur qui conduit à la formation des sites actifs n'est pas simplement réalisée par le monomère, comme dans le cas de l'oxyde de chrome. On assure donc la réduction d'une part en choisissant un support qui ne stabilise pas trop bien les valences les plus élevées, d'autre part en effectuant obligatoirement un traitement préalable. Ces différences de propriétés dans la réduction des deux oxydes supportés ne sont que le reflet de la différence existant entre les mêmes oxydes à l'état massif, où il faut une température plus élevée de 200°C pour réduire l'oxyde de molybdène par l'hydrogène que pour réduire le chrome ⁽⁵¹⁾.

Il est donc possible d'espérer, en faisant un catalyseur mixte contenant à la fois de l'oxyde de molybdène et de l'oxyde de chrome, obtenir la présence de Mo^{+6} à l'intérieur de réseaux de Cr^{+3} et de former des sites éventuellement plus nombreux et surtout plus stables à l'égard de la réduction.

Quelques essais dans le même sens avaient déjà été réalisés. Dans le brevet PHILIPPS ⁽¹⁾ sont examinés des catalyseurs où l'oxyde de chrome a pour support l'oxyde de molybdène ou un mélange d'oxydes comprenant l'oxyde de molybdène. On obtient ainsi des catalyseurs qui sont moins actifs en général que les catalyseurs à support de silice-alumine, ce qui est normal dans la polymérisation de l'éthylène pour laquelle on a intérêt à ce que le catalyseur soit facilement réductible. Cependant ces essais ne sont pas assez nombreux pour que l'on puisse tirer une conclusion. ZUL'FUGAROV et coll. ⁽⁵²⁾ ont constaté que l'addition d'oxyde de molybdène à un catalyseur chrome-silice fait passer l'activité par un maximum très net pour une teneur en molybdène de 7 % et une teneur en chrome de 3 % environ, en même temps que la réduction du chrome par le benzène est très fortement inhibée. Ils en concluent que les deux composants du catalyseur sont actifs au maximum de l'activité. Il est en effet logique de supposer, compte tenu de tout ce que l'on sait sur le catalyseur, que dans les proportions citées, l'oxyde de chrome va favoriser la réduction du molybdène et permettre ainsi l'apparition d'une grande activité globale.

Préparation des catalyseurs. Mesures d'activité :

La mise en solution simultanée de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de molybdène est assez difficile. Le solvant utilisé a été l'ammoniaque à chaud. Le support de silice-alumine est imprégné à l'aide de la solution du mélange dans les proportions et dans les conditions habituelles.

Nous avons ainsi préparé une série de solides de faible teneur relative en molybdène (les teneurs relatives sont définies par le rapport du nombre d'atomes de chrome au nombre d'atomes de molybdène) et à teneur en chrome fixe, ainsi qu'un catalyseur à forte teneur relative en molybdène, un catalyseur chromé de référence et un autre catalyseur de référence à l'oxyde de molybdène seul.

Sur ces catalyseurs on étudie les courbes cinétiques pour l'éthylène à 145°C et à 250°C.

Dans ces conditions, le catalyseur au molybdène seul n'est pas actif. Pour les autres, on constate une évolution régulière des propriétés lorsque la teneur en molybdène croît, sauf pour le solide à très forte teneur relative en molybdène (Tableau XVII).

TABLEAU XVII

Catalyseur	Mo Nombre d'atomes	Cr %	A C T I V I T E S		
			Point 0	Point 1 (1,5 mn)	Point 2 (4-5 mn)
			mmole mn ⁻¹ g ⁻¹ bar ⁻¹		
A	-	3	5,22	7,42	-
B	1	10	4,23	7,80	
C	2	10	3,9	5,9	6,64
D	1	4	3,74	5,57	7,42
E	7	3	0,9	3,62	
F		0*(a)	pas d'activité		

(a) 0,6 % de Mo

Catalyseurs mixtes

Activité à 145°C en polymérisation de l'éthylène.

Les courbes cinétiques respectives sont présentées dans la figure 17. On peut supposer que le catalyseur E n'est pas constitué par un mélange homogène des deux oxydes. Pour les trois autres, tout se passe comme si à des sites de faible période d'induction venaient s'en ajouter de nouveaux, de période d'induction beaucoup plus longue, ces derniers devenant prépondérants à des teneurs relatives voisines de 25 %. Un calcul s'appuyant sur l'hypothèse statistique montre que ces catalyseurs devraient avoir un maximum relatif d'activité un peu au-

dessous de cette teneur. En fait, s'il est vrai que l'activité n'augmente pas nettement, elle est cependant au moins conservée alors qu'elle devrait décroître à teneur totale en oxyde croissante. On peut donc supposer que l'on a formé de nouveaux sites, comprenant des Mo^{+6} et du Cr^{+3} comme il avait été prévu.

Les essais effectués à 250°C montrent que ces catalyseurs mixtes possèdent une résistance à la réduction par l'éthylène d'autant plus grande que la teneur en molybdène est plus forte, ce qui se traduit par l'apparition d'une période d'induction de plus en plus longue à cette température. En outre un traitement préalable par l'éthylène à 250°C n'augmente pratiquement pas l'activité du catalyseur D à 145°C.

Une exploration effectuée à basse pression en polymérisation du propylène ne fait pas apparaître une importante modification des propriétés du catalyseur. Mais il s'agit de conditions où le pouvoir réducteur du propylène est à peine trop fort et où initialement le nombre de sites formés est déjà proche du maximum.

Ces essais permettent de conclure que si l'incorporation d'oxyde de molybdène au catalyseur n'améliore pas très nettement ses propriétés, du moins elle confirme que les sites se composent de plusieurs atomes puisqu'il peut y entrer à la fois de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de molybdène.

II - APPLICATION DES MESURES D'ADSORPTION.

Une méthode assez simple a permis de mesurer l'ordre de la réaction par rapport au monomère à toute température fixée où l'activité reste assez stable durant un certain temps. Cette méthode n'a été appliquée jusqu'à présent qu'à des catalyseurs ayant subi un traitement préalable susceptible de leur donner la plus grande activité possible. Si on l'applique à une gamme plus étendue de catalyseurs, en fixant la température de mesure à 0°C, on constate tout d'abord que pour un solide donné l'ordre de la réaction tend vers zéro en même temps que son activité diminue, cette diminution étant provoquée par un traitement de réduction très poussé. Ceci suggère que la réaction se sature lorsque l'activité décroît, ce qui n'est possible que si les sites d'adsorption

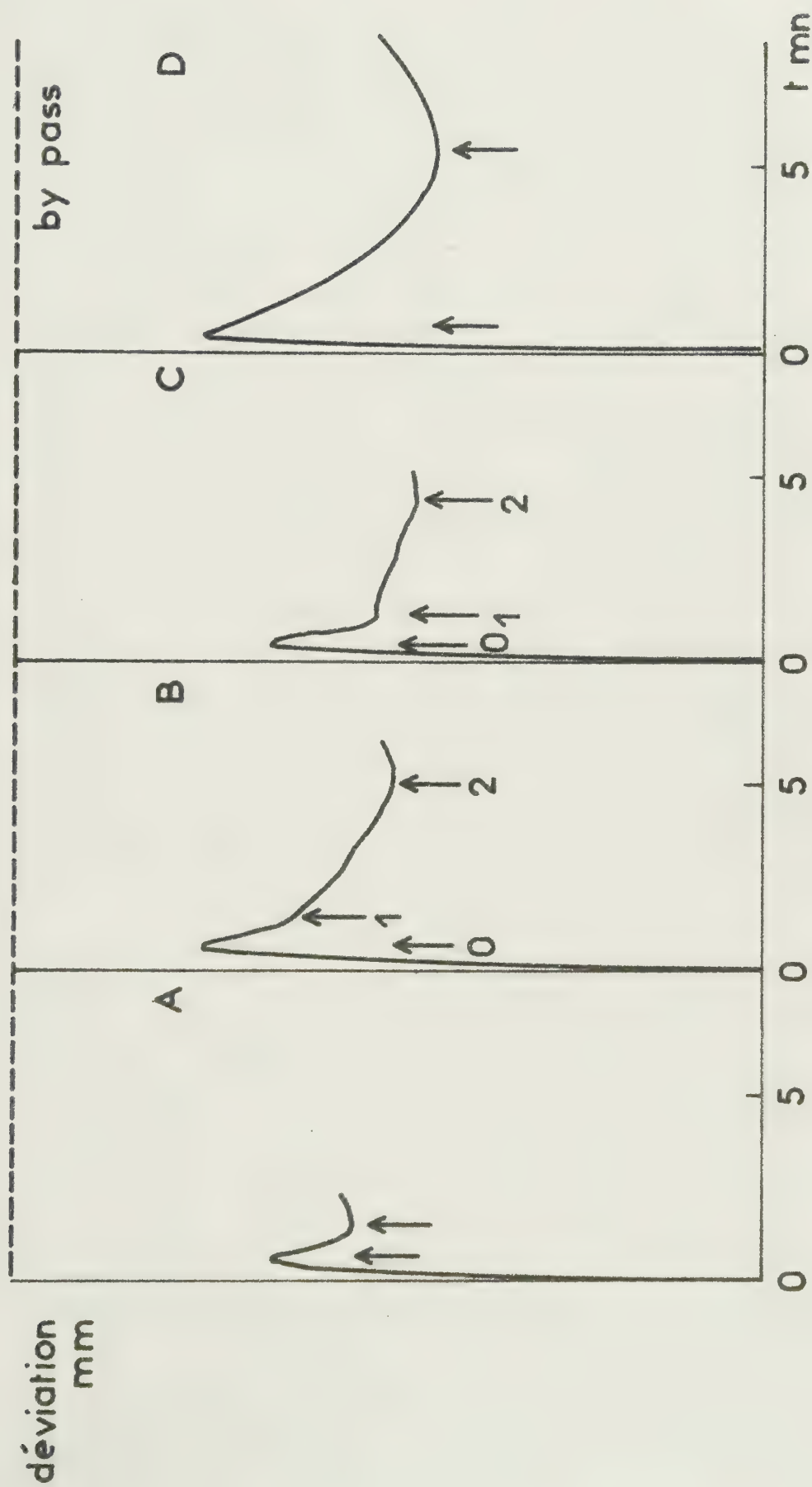


Fig. 17 - Catalyseurs mixtes - Courbes expérimentales

A - 0 M_o 3 % Cr B - 1 M_o /10 Cr C - 2 M_o /10 Cr D - 1 M_o /4 Cr

ne coïncident ni en nombre, ni en nature avec les sites de polymérisation. Cette observation peut être appliquée à déterminer la nature des sites d'adsorption : pour savoir si c'est toute la surface du catalyseur qui intervient ou seulement sa surface en chrome, on réalise l'expérience simple qui consiste à comparer entre eux des catalyseurs présentant des surfaces B.E.T. pratiquement égales, des surfaces de chrome en monocouche pratiquement égales, un nombre de sites égal et des surfaces totales en chrome assez différentes. Les sites sont supposés identiques entre eux, d'activités égales. Les catalyseurs choisis sont les catalyseurs à teneur en chrome égale à 1 % et 3,6 %, d'activités après traitement préalable égales. Les différents paramètres correspondant à ces deux solides sont portés dans le tableau XVIII. Les ordres de réaction mesurés à 0°C après le prétraitement à l'éthylène sont respectivement de 1 et de 0,63 environ. Ce n'est donc pas la surface totale qui intervient dans l'adsorption, mais la surface couverte par le chrome, et celle-ci intervient non pas par sa fraction portant les sites, qui serait la même pour ces deux solides, mais plus probablement dans sa totalité. L'adsorption de l'éthylène se fait donc non seulement au voisinage des sites mais sur tout le Cr^{+3} superficiel et il y a transfert de l'éthylène à travers la couche adsorbée sur un domaine de chrome. Ceci tend à prouver d'ailleurs que les sites ne sont pas isolés du reste du chrome.

TABLEAU XVIII

% Cr	$S_{\text{B.E.T.}}$	% Cr monocouche	S_{Cr}	k (145°C)	α
1	515	0,46	8,3	11,1	1
3,6	430	0,47	20	11,1	0,63

Comparaison des catalyseurs à 1 et 3,6 % de chrome

SHAPAVALOVA et VOEVODSKII ⁽⁵³⁾, étudiant l'hydrogénation de l'éthylène sur l'oxyde de chrome massif, trouvent une courbe de variation de

la vitesse de réaction en fonction de la température tout à fait analogue à celle qui correspond à la polymérisation de l'éthylène sur un catalyseur supporté (présence d'un maximum d'activité avec la température, faible énergie d'activation à basse température) ce qui semble bien montrer que le phénomène qui détermine ce comportement est l'adsorption de l'éthylène sur de l'oxyde de chrome (III).

Il est possible de préciser la démonstration précédente. On sait qu'en cours de polymérisation, l'activité du catalyseur décroît selon une loi exponentielle qui a été interprétée comme provenant de la destruction de l'activité au niveau de chaque site séparément, sans interaction entre les sites voisins ; ceci n'est possible que si le polymère d'un site donné ne se développe pas en direction des sites voisins. Dans le modèle que nous proposons, où les sites sont à la périphérie des domaines de chrome, cela implique simplement que la croissance du polymère se fait radialement par rapport aux domaines de chrome.

Pour vérifier cette hypothèse, il suffit d'étudier l'évolution de l'ordre de la réaction au cours de la décroissance d'activité due à la polymérisation : alors que la surface totale du catalyseur, mesurée par B.E.T., diminue constamment et peut prendre des valeurs très faibles (moins de 1/20 de la surface initiale), on constate que l'ordre de réaction tend vers zéro en cours de réaction. Ceci démontre que la diminution de surface du support ne s'accompagne pas d'une diminution de la surface d'adsorption dans les mêmes proportions, c'est-à-dire que le polymère ne recouvre pas la surface occupée par le chrome. Malheureusement, aucune mesure directe de cette surface en chrome ne peut être envisagée en fin de réaction, car les méthodes d'adsorption exigent un traitement préalable de désorption à chaud qui entraînerait la fusion du polymère, et les domaines sont trop petits pour être mis en évidence par microscopie électronique.

Le seul mécanisme qui rende compte simplement de ces observations selon lesquelles la croissance du polymère se fait en dehors des domaines de chrome est une croissance du polymère à partir de sites se trouvant à la frontière des domaines de chrome, perpendiculairement à celle-ci. La démonstration du phénomène a été réalisée dans deux expériences correspondant à des conditions assez différentes : polymérisa-

tion à 145°C suivie de mesure d'ordre de réaction à 0°C, et polymérisation à 0°C suivie de mesure d'ordre à la même température. Dans les deux cas, l'ordre en fin de réaction était très proche de zéro.

Il faut noter que ce dernier résultat est incompatible avec l'hypothèse de sites constitués par des atomes isolés. Dans ce cas, au voisinage du maximum d'activité, la distance moyenne entre les sites serait assez faible et la production d'un site recouvrirait rapidement les sites voisins. Au contraire, si l'on suppose que les sites sont regroupés dans des domaines de chrome comprenant un assez grand nombre d'atomes, la distance moyenne entre ces domaines peut être assez grande. Cela n'exclut pas que les sites d'un domaine puissent influencer le domaine voisin - dans les mesures de décroissance d'activité il n'avait d'ailleurs pas été possible d'exclure une certaine contribution d'une loi hyperbolique - mais cela ne saurait constituer la cause principale de la décroissance de l'activité.

Comparaison des propriétés liées à l'adsorption pour l'éthylène et le propylène.

Les résultats qui précèdent permettent de revenir sur les différences observées entre les réactions de l'éthylène et du propylène. Dans le cas de l'éthylène, l'adsorption du monomère sur l'ensemble du chrome permet un double apport de réactif au site, d'une part par adsorption au voisinage immédiat du centre actif, d'autre part par transfert dans la couche adsorbée (ce qui entraîne la saturation de la réaction (ordre 0) lorsque la température est assez basse et la pression élevée). Il est probable que dans le cas du propylène l'adsorption se fait uniquement au voisinage des sites et seul le premier mécanisme joue (ou du moins, le transfert dans la couche adsorbée se fait à très faible vitesse). Ceci entraîne que l'ordre de la réaction reste 1 à basse température (20°C) bien que la vitesse de réaction soit faible, ou à haute pression (40 bars) car la saturation de la réaction n'est pas assurée par ce seul mécanisme. L'énergie d'activation négligeable ou faible que l'on trouve dans le cas de l'éthylène est celle que l'on s'attend à trouver normalement pour une adsorption sur une surface d'oxyde. Des essais menés indépendamment nous ont d'ailleurs permis de vérifier que l'adsorption de l'éthylène sur l'oxyde massif Cr_2O_3 ne variait pratiquement pas avec la température dans le domaine 0 - 150 °C.

La forte énergie d'activation observée dans le cas du propylène caractériserait donc un mécanisme d'adsorption sur autre chose qu'une simple surface d'oxyde et traduirait la difficulté de l'adsorption au voisinage du site.

Dans le cas de la copolymérisation, cela explique que la vitesse initiale de réaction soit assez faible, car le propylène présent bloque les positions de l'oxyde de chrome où l'éthylène vient normalement s'adsorber. On conçoit que la vitesse de réaction totale soit alors gouvernée par les propriétés du propylène seul, et que la courbe cinétique représentative de la consommation totale des deux monomères ressemble aux courbes cinétiques du propylène seul.

Lorsque l'on fait passer du propylène à basse température (0° - 20°C) sur le catalyseur, le contact ultérieur avec l'éthylène à la même température se traduit d'abord par une longue période d'induction qui correspond au temps nécessaire pour que les réactions de désorption et de polymérisation éliminent tout le propylène présent. La vitesse maximale atteinte est alors celle que l'on aurait eu en l'absence d'adsorption de propylène.

La différence de forme entre les courbes traduisant la variation de l'activité en fonction de la température pour les deux monomères en résulte. L'existence d'un maximum de l'activité en fonction de la température dans le cas de l'éthylène était liée à la faible valeur de l'énergie d'activation de l'adsorption vis-à-vis de celle de la réaction de polymérisation : à haute température l'apport de molécules par adsorption ne peut plus compenser la consommation de monomère et il y a dépeuplement de la surface. Dans le cas du propylène, du fait de la forte énergie d'activation le processus est inverse et l'apport de molécule par adsorption devient suffisant à haute température pour permettre une croissance continue de la vitesse de réaction. Il n'y a donc pas de maximum dans ce cas. L'observation d'un maximum de l'activité polymérisante au voisinage de 90°C en l'absence de traitement préalable est donc purement accidentelle dans le cas du propylène et n'est pas liée au mécanisme de la réaction : ce maximum traduit simplement le passage par la température où la destruction des sites par réduction n'est pas compensée par l'augmentation de la vitesse de réaction sur chaque site.

TROISIEME PARTIE.

APPLICATION DES MESURES D'ACTIVITE A L'ETUDE DE LA DISPERSION DE L'OXY- DE DE CHROME.

Avec le modèle de site proposé précédemment, l'activité est définie par la longueur des périmètres des domaines de chrome et par le degré d'oxydation moyen de ces chromes. Lorsque ce degré d'oxydation est fixé à une valeur donnée, en particulier, et c'est le plus facile à réaliser, à la valeur correspondant au maximum d'activité, il est possible de définir les catalyseurs par un paramètre unique, qui est la longueur totale des frontières des domaines de chrome. Il est alors simple, en partant non seulement des mesures d'activité mais encore des mesures de la surface couverte par le chrome et de la surface totale du catalyseur, de déterminer les tailles et la répartition des domaines de chrome.

Pour simplifier les calculs, nous allons supposer que les domaines sont circulaires et répartis uniformément sur le catalyseur. Soit N leur nombre et r le rayon moyen d'un domaine. La surface totale couverte est :

$$S_{Cr} = \pi r^2 N$$

le périmètre total est :

$$P = 2\pi r N = k A$$

où A est l'activité du catalyseur et k une constante de proportionnalité.

$$\text{Si l'on divise membre à membre : } r = k' \frac{S}{A}$$

et l'on obtient ainsi une mesure de r dans une échelle arbitraire, k' étant une constante inconnue.

Il devient donc ainsi possible de tracer une courbe représentant les variations de r en fonction de la teneur en chrome, en uti-

lisant les résultats de nos mesures d'activité maximale et les mesures de surface faites par REVILLON (21, 26). Cette courbe est représentée figure 18. Elle possède des particularités remarquables : aux faibles teneurs la taille des domaines augmente régulièrement par additions successives de chrome, puis elle se met à croître très brutalement au-dessus de 2 %. C'est que pour ces teneurs la distance entre les domaines de chrome est de l'ordre de grandeur de la taille de ces domaines. Il y a donc regroupement entre domaines voisins ce qui entraîne que la taille moyenne peut doubler pour une addition minime de chrome. Ce phénomène est cependant limité et lorsque la taille atteint une certaine valeur, elle n'augmente plus même si l'on ajoute des quantités importantes de chrome. A ce moment là toute addition supplémentaire de chrome ne se traduit que par une augmentation du nombre de couches.

La limitation de la surface de support qui peut être couverte par le chrome indique que celui-ci ne se fixe qu'en des emplacements bien déterminés dont les distances sont telles que les domaines ne se regroupent pas.

Il est possible de vérifier directement cette hypothèse. On dispose en effet non seulement de la mesure de la surface en chrome mais de celle de la surface totale. En supposant encore qu'il y a une répartition uniforme des domaines de chrome, soit d la distance centre à centre de ces domaines : le rapport d/r est proportionnel au rapport $(S_{\text{BET}} / S_{\text{Cr}})^{1/2}$. On peut donc tracer la courbe des variations de ce rapport avec la teneur en chrome, ou même mieux, utilisant les valeurs de r obtenues précédemment, tracer la courbe des variations de d qui est représentée figure 19. Elle présente également des particularités intéressantes : la distance interdomaine passe par un minimum qui correspond à la fixation du chrome en petits groupes, puis augmente et atteint un maximum asymptotique : l'augmentation de la distance moyenne avec la teneur en chrome ne s'explique que s'il n'y a pas une répartition régulière sur toute la surface du support mais au contraire s'il y a un certain nombre d'emplacements bien déterminés qui peuvent recevoir du chrome. Le maximum de la distance moyenne corres-

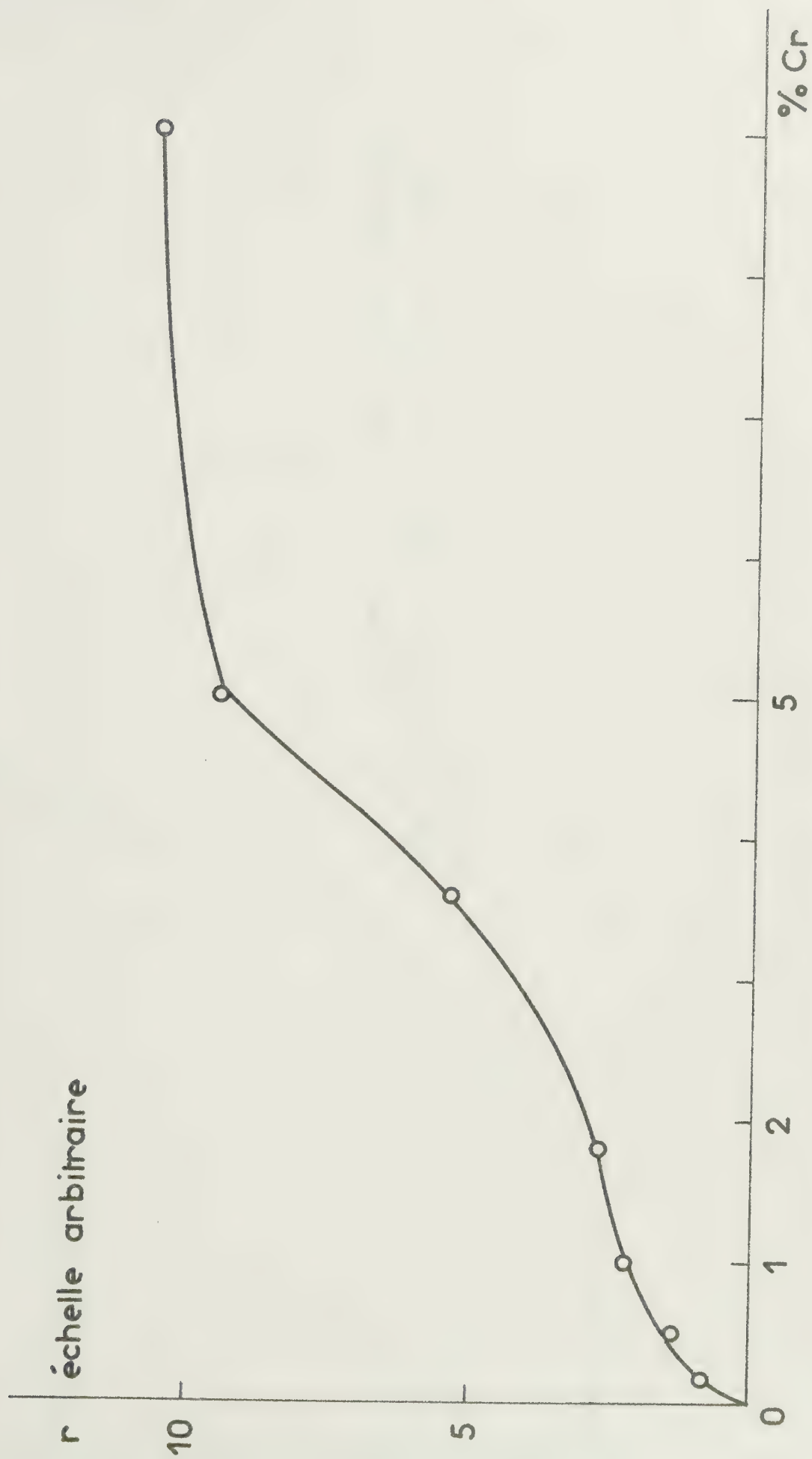


Fig. 18 - Variation de la taille des domaines d'oxyde de chrome en fonction de la teneur en chrome

d échelle arbitraire

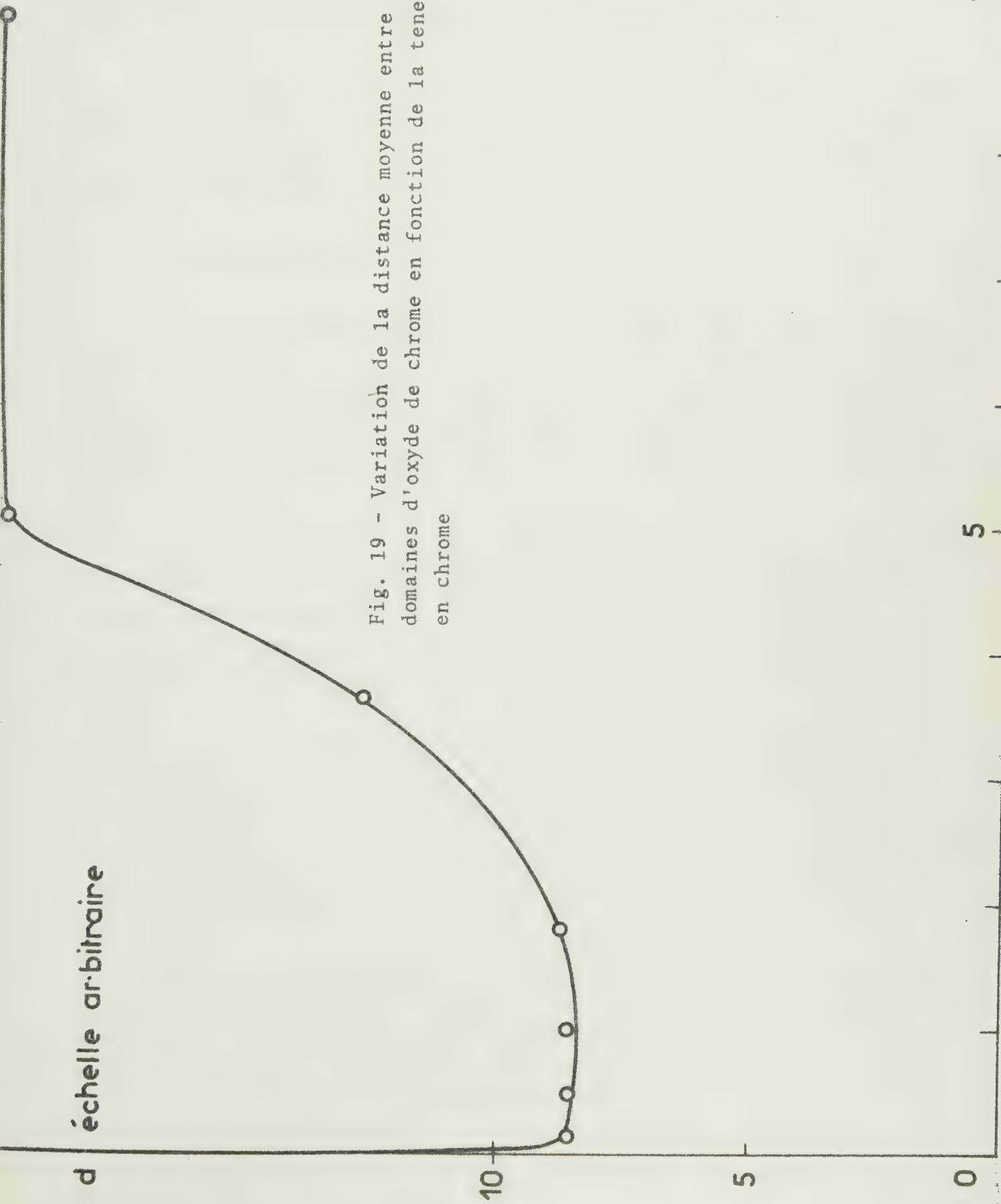


Fig. 19 - Variation de la distance moyenne entre les domaines d'oxyde de chrome en fonction de la teneur en chrome

$\%Cr$

pond alors à la distance entre ces emplacements. L'évolution d'ensemble de la surface est schématisée dans la figure 20.

La région du support où se développent ces domaines de chrome est, comme nous l'avons vu précédemment, l'intersection des domaines de silice et d'alumine. Le chrome se fixe d'abord à la frontière même, puis s'étend progressivement sur la silice.

Etude quantitative :

On peut tenter d'estimer les valeurs numériques de la taille des domaines d'oxyde de chrome. L'ensemble de ces valeurs étant défini à une constante multiplicative près, une seule mesure suffirait à les déterminer toutes. Malheureusement aucune méthode physique ne permet une telle mesure et l'on est contraint de s'en tenir à des méthodes indirectes.

L'étude de l'activité rapportée au chrome, exposée par CLARK et par HOGAN (13 - 14) montre que cette dernière est très grande à basse teneur, que le support soit constitué par de la silice-alumine ou par de la silice seule. L'activité rapportée au chrome passe par un maximum situé à 10 ppm dans le premier cas, à 30 ppm dans le second.

En partant de ces résultats, et en supposant que tous les chromes sont actifs à la teneur de 100 ppm, où l'activité cesse de croître linéairement, HOGAN trouve que le nombre de sites du catalyseur le plus actif est de quelques 10^{-5} mole/g. Ce résultat est compatible avec de nombreuses autres mesures indépendantes utilisant la méthode classique d'empoisonnement des sites.

Dans le schéma que nous avons adopté, le raisonnement est plus délicat : aux très basses teneurs, l'activité augmente avec la teneur en chrome selon une loi du troisième degré au plus, qui traduit la probabilité pour un atome donné de recevoir deux voisins. Dès que tous les sites de première adsorption sont occupés, la loi tend vers le premier degré (croissance du chrome en domaines inorganisés), puis l'on passe à une loi en puissance 1/2 lorsque les domaines de chrome s'organisent et que l'on peut définir un périmètre (le périmètre est

alors proportionnel à la racine carrée de la quantité de chrome, que l'on suppose, dans ce domaine de teneurs, pratiquement tout en monocouche). En coordonnées logarithmiques, cela signifie que l'on a des droites de pente : $3 > t > 1$, $t = 1$, $t = 1/2$, puis $t = 0$ au maximum d'activité. La courbe représentée par HOGAN⁽¹⁴⁾ et qui est reproduite figure 21 a exactement ces caractéristiques. CLARK⁽¹³⁾ présente une étude moins détaillée, mais l'essentiel, c'est-à-dire le segment de pente $1/2$ reste visible. Il se peut en outre que sur silice-alumine, le phénomène soit compliqué par l'hétérogénéité du support.

Selon ce schéma, toutes les positions initiales sont occupées à $t = 1$, ce qui correspond à 30 ppm de chrome chez HOGAN et 50 à 100 ppm chez CLARK. En partant de la valeur 50 ppm, et en supposant trois atomes par site, cela fait $3 \cdot 10^{-7}$ positions par gramme, donc, en multipliant par le rapport des activités, $3 \cdot 10^{-5}$ mole/g sites à la teneur de 1 %. Ce calcul suppose que toutes les positions sont actives ce qu'il faudrait exclure si le modèle statistique s'appliquait effectivement à une teneur aussi basse (il faudrait alors diviser le résultat par 8 pour tenir compte du degré d'oxydation), mais puisque l'on suppose les chromes regroupés en agglomérat de 3 atomes seulement, ce modèle ne s'applique pas, les chromes d'un groupe donné n'étant pas équivalents entre eux.

En appliquant cela à des groupes de forme carrée, pour simplifier les calculs, et en tenant compte du fait que le modèle statistique s'applique aux grands domaines, on en déduit qu'à la teneur de 1 % il y a environ 200 atomes par groupe, soit 800 pour le solide à 3,6 % de chrome, et 1000 pour les plus grands domaines susceptibles de se former. Cela ne tient compte évidemment que des atomes constituant la première couche du domaine. Pour avoir le nombre effectif d'atomes dans le domaine, il faut encore multiplier par le nombre moyen de couches. La plus grande valeur correspond à des domaines carrés de 32 atomes de côté. Il s'agit alors, comme on le verra dans le dernier chapitre, de domaines ayant des propriétés magnétiques très particulières.

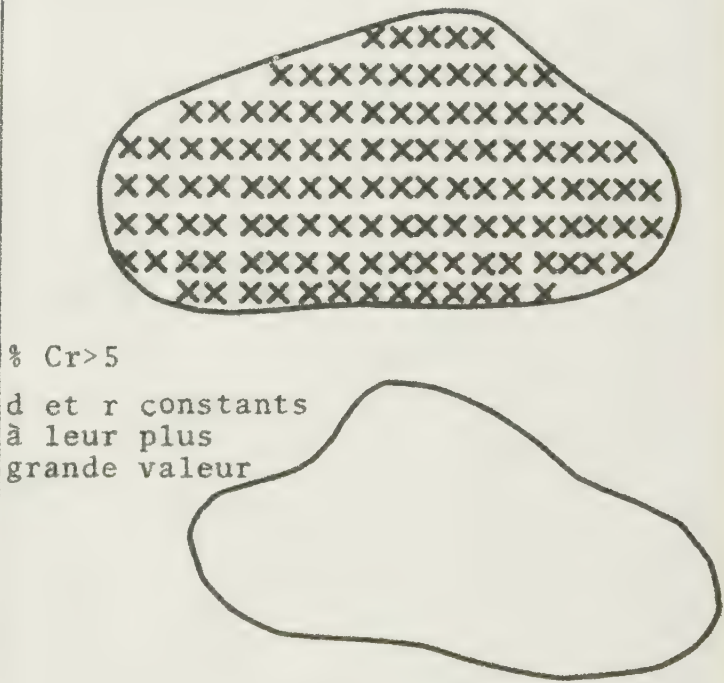
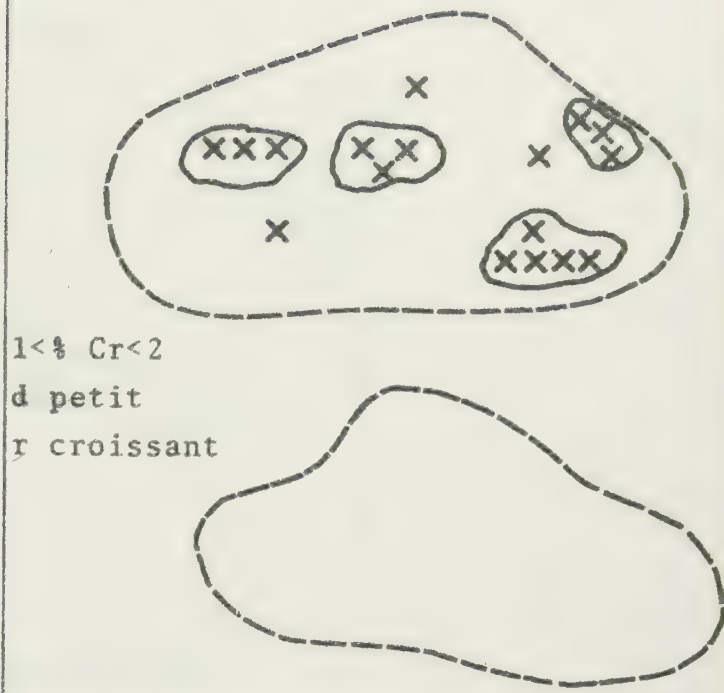
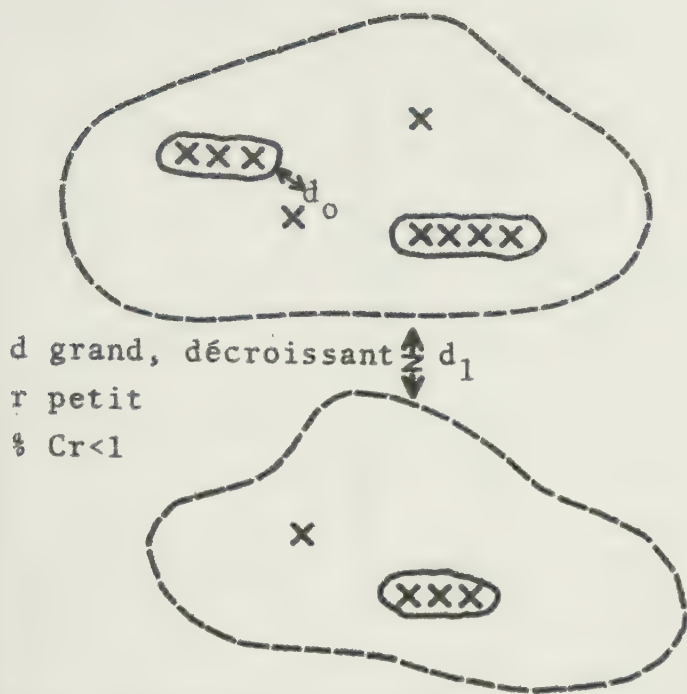


Fig. 20 - Evolution schématique de la surface du catalyseur lorsque la teneur en chrome augmente

- x atomes de Cr
- région des sites (périphérie des domaines ou des sous-domaines)
- limite des zones où se fixe le chrome

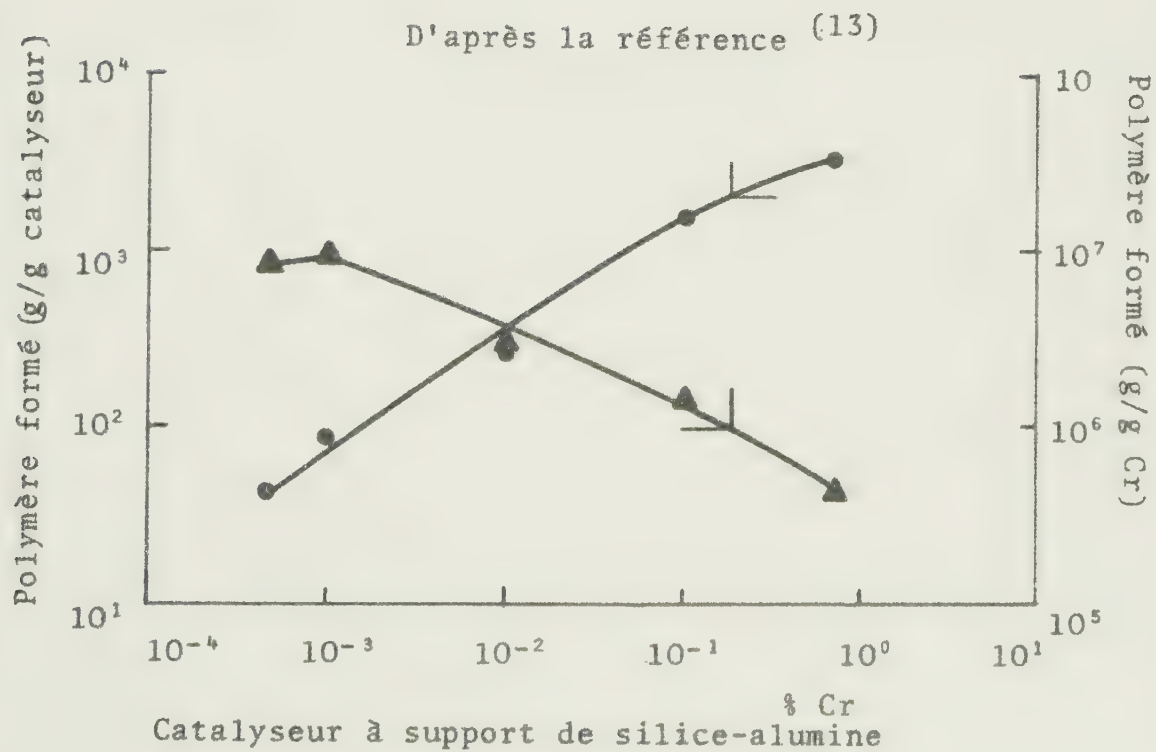
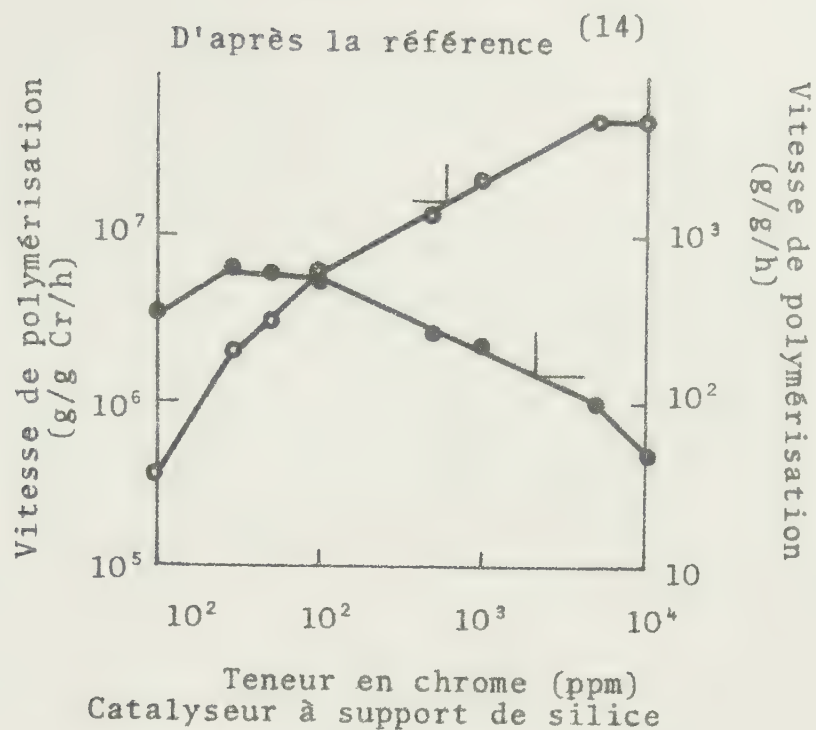


Fig. 21 - Variation de l'activité en fonction de la teneur en chrome (échelles logarithmiques)

CHAPITRE V

PROPRIETES MAGNETIQUES

CHAPITRE V

PROPRIETES MAGNETIQUES

Les propriétés magnétiques des catalyseurs à base d'oxyde de chrome supporté résultent de deux types de phénomènes :

1 - le paramagnétisme dû aux électrons célibataires du Cr^{+3} :

la dispersion du chrome sur le support fait apparaître des structures magnétiques qui n'existent pas à l'état massif. L'interprétation des mesures magnétiques peut conduire à des résultats concernant l'état de dispersion de l'oxyde.

2 - l'interaction du chrome avec le support :

elle peut éventuellement stabiliser des états d'oxydation du chrome intermédiaires entre les états courants + 3 et + 6. Ces états sont paramagnétiques et on observera donc éventuellement des signaux de RPE.

MESURES MAGNETIQUES A BASSE TEMPERATURE

L'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est antiferromagnétique, c'est-à-dire que les spins des électrons célibataires ne sont pas désorganisés en l'absence de champ magnétique appliqué mais au contraire constituent deux sous-réseaux opposés contenant chacun la moitié d'entre eux. Ces sous-réseaux possèdent en-dessous d'une certaine température dite température de NEEL un moment magnétique permanent. Ces moments résultent d'un couplage entre les spins, l'énergie de couplage étant fournie par une interaction d'échange. Le couplage ne peut être détruit par les champs appliqués au laboratoire.

La susceptibilité à basse température est faible, et tend vers zéro au zéro absolu où les moments des sous-réseaux sont saturés. Au-dessus de la température de NEEL le couplage est levé par l'agitation thermique et le composé devient paramagnétique. Cette image simple où les deux sous-réseaux sont parfaitement compensés n'est cependant valable que pour les cristallites de grande taille. Dans le cas où les cristallites sont très petits, le phénomène se complique par la non-compensation des sous-réseaux résultant en particulier d'effets de bord. Il apparaît un moment permanent à basse température. L'ensemble de ces moments s'aligne sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et il y a donc un paramagnétisme que l'on appelle superparamagnétisme ou superantiferromagnétisme pour le distinguer du paramagnétisme habituel. La théorie du superparamagnétisme en grains fins de NEEL (54 - 55) permet de tirer parti de ces propriétés. En effet, en-dessous d'une certaine température dite température de blocage le paramagnétisme de ces composés disparaît. Ce blocage d'origine thermique caractérise la taille des domaines élémentaires. La mesure d'une température de blocage pourrait donc revenir à la mesure d'une taille de domaine moyennant un étalonnage convenable. D'autre part, la constante de CURIE associée au superparamagnétisme est liée à la constante de CURIE du composé par l'intermédiaire d'une formule établie par NEEL (54

$$\frac{p^2}{N} = \frac{J}{J + 1} \frac{C \text{ grains fins}}{C \text{ atomes libres}}$$

où p représente la différence de population des sous-réseaux et N le nombre de spins par domaine, J étant le nombre de spins par atome.

Application :

Bien que la théorie du superparamagnétisme des composés antiferromagnétiques n'atteigne pas l'élaboration de la théorie des ferromagnétiques en grains fins ⁽⁵⁶⁾, il est possible d'estimer des variations de taille des domaines par l'intermédiaire des mesures de susceptibilité à très basse température. La technique utilisée est décrite au chapitre I. L'application a été faite systématiquement, parallèlement à l'emploi d'autres techniques, à un catalyseur standard subissant différents traitements thermiques. Les résultats des mesures magnétiques figurent dans le tableau XIX. Une courbe caractéristique de l'évolution de la susceptibilité avec la température est représentée figure 22.

TABEAU XIX

Traitement	p^2/N Cr total	p^2/N Cr (III)	θ Cr total	θ Cr (III)
300°C azote	1,37	1,43	- 3	- 3
550°C azote	1,24	1,76	- 4	- 4
1/2 H air	1,21	1,57	- 5	- 2
1 H air	1,27	1,48	- 3	- 3
2 H	1,42	1,31	- 2	- 1
4 H	1,47	1,30	- 5	- 2
6 H	1,49	1,25	- 4	- 0,5

Magnétisme

Evolution du rapport p^2/N et de la constante de Weiss θ au cours du traitement thermique d'activation.

Dans tous les cas, les échantillons donnent une courbe de variation de la susceptibilité en fonction de la température d'allure hyperbolique. En portant $1/\chi$ en fonction de T , on obtient des droites entre 4 et 77°K. Ces droites peuvent éventuellement être prolongées jusqu'à 2°K. Le fait d'observer de telles droites exclut déjà la possibilité d'avoir un mélange composé de deux espèces paramagnétiques très différentes. En outre, les comportements des catalyseurs initiaux et réduits par l'hydrogène à 450°C sont analogues, les susceptibilités étant grossièrement dans le rapport des teneurs en Cr^{+3} . Les susceptibilités les plus grandes proviennent d'échantillons dont le signal RPE de la phase γ , attribuée au Cr^{+5} , est négligeable : cela exclut que le paramagnétisme observé puisse lui être associé.

L'oxyde de Cr^{+3} étant antiferromagnétique, le paramagnétisme observé est un superparamagnétisme, c'est-à-dire que les domaines d'oxyde de chrome doivent être petits. Le fait que l'on n'observe pas de blocage thermique indique même que les domaines sont très petits. Ceci est confirmé par les très faibles valeurs des constantes de WEISS (environ - 3° pour le catalyseur réduit, 0° pour le catalyseur initial). Celles-ci caractérisent les interactions entre spins voisins donc en fait le nombre de voisins d'un atome donné. Les propriétés sont analogues à celles qui correspondent à une taille moyenne inférieure à 100 Å pour un solide non supporté (57, 58).

Les constantes de CURIE présentent des variations assez importantes pour des traitements courts puis se stabilisent, ce qui confirme que le catalyseur évolue assez peu après la première heure de traitement thermique à 550°C. Les variations sur la différence de population qui s'en déduisent par la formule de NEEL peuvent être interprétées si l'on fait une hypothèse sur l'origine de cette différence de population : une étude par diffraction de neutrons (59) sur le composé massif montre qu'il possède une structure hexagonale avec les spins dans les plans des hexagones, chaque plan étant compensé. On peut supposer une disposition analogue sur le support, même lorsque le chrome est en monocouche ou en nombre de couches très limité, d'autant que si les spins s'organisaient perpendiculairement à la surface le solide pourrait être ferromagnétique et nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de ferromagnétisme sur nos échantillons. L'origine de la

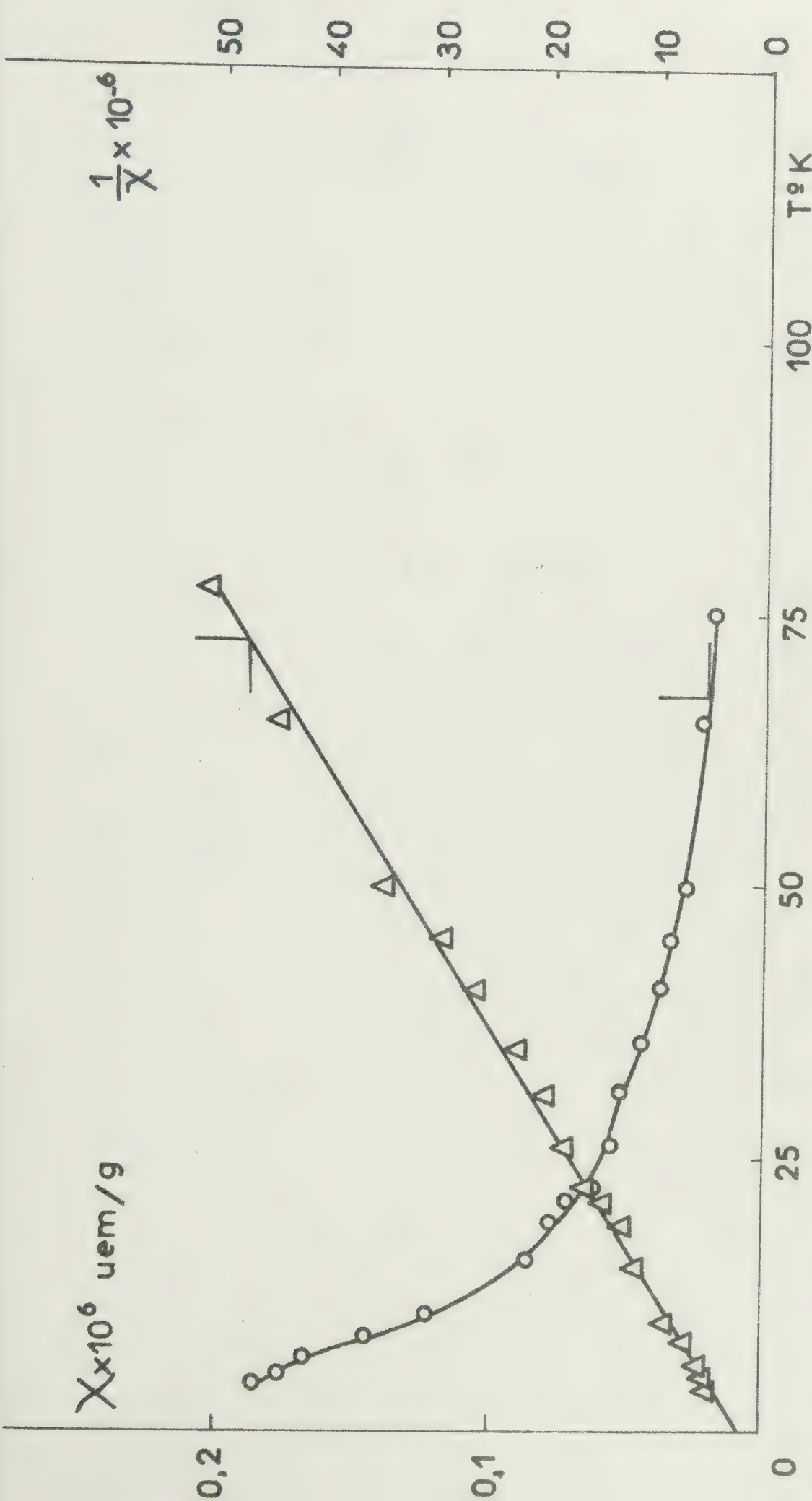


Fig. 22 - Magnétisme - Exemple de courbe de variation de la susceptibilité avec la température - Catalyseur à 0,625 % de Cr^{+3}

non-compensation des spins serait le manque d'organisation des frontières dans le plan des hexagones. La différence de population p varierait donc comme le périmètre des domaines d'oxyde, alors que le nombre N est constant à teneur constante. NEEL supposait un ordre statistique avec $p^2/N = 1$. Des valeurs de p^2/N supérieures à 1 indiqueraient un ordre inférieur à l'ordre statistique. Dans l'hypothèse précédente la valeur 1 correspondrait à des domaines pour lesquels le rapport périmètre / surface est le plus petit, c'est-à-dire des domaines circulaires ou carrés. Le fait d'obtenir des valeurs supérieures à 1 indique une anisotropie de forme importante. Partant d'une forme carrée (pour la valeur 1) on aurait donc des rectangles assez allongés. Si α est le rapport l/L les dimensions des rectangles sur le support, l'aire des faces latérales des parallélépipèdes de chrome est proportionnelle à $\alpha^{1/2} + \alpha^{-1/2}$. Le calcul montre que α décroît d'un facteur 2 au cours du traitement thermique, pour le Cr^{+3} initial. Ce résultat est en excellent accord avec l'évolution des surfaces en Cr^{+3} . Il indique que les domaines de Cr^{+3} tendent à prendre une forme symétrique au cours du traitement. Au contraire les domaines de chrome total sont de plus en plus asymétriques, ce qui résulterait d'une contraction des domaines dans le sens de la largeur. Comme l'évolution s'achève au bout d'une à deux heures, ces variations n'ont pas d'incidence sur la valeur de l'activité.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Les catalyseurs à base d'oxyde de chrome ont fait l'objet dès les débuts de cette technique de très nombreuses études par RPE, qu'il s'agisse des solides obtenus par coprécipitation du chrome et de l'alumine ou de catalyseurs supportés. La raison de cet intérêt est que la RPE pouvait paraître une méthode séduisante pour l'étude de composés cristallisant sous une forme mal définie, d'une extrême complexité, et auxquels l'application de méthodes plus anciennes ne convenait pas du fait de la faible concentration du chrome. L'application de cette technique fit espérer l'identification des sites catalytiques. Cependant, bien que des théories assez cohérentes aient pu être élaborées, au point que l'on a pu dire que ces travaux constituaient un bon exemple de l'application de la RPE en catalyse ⁽⁶⁰⁾ aucune relation satisfaisante n'avait pu être établie entre l'intensité des signaux et l'activité polymérisante.

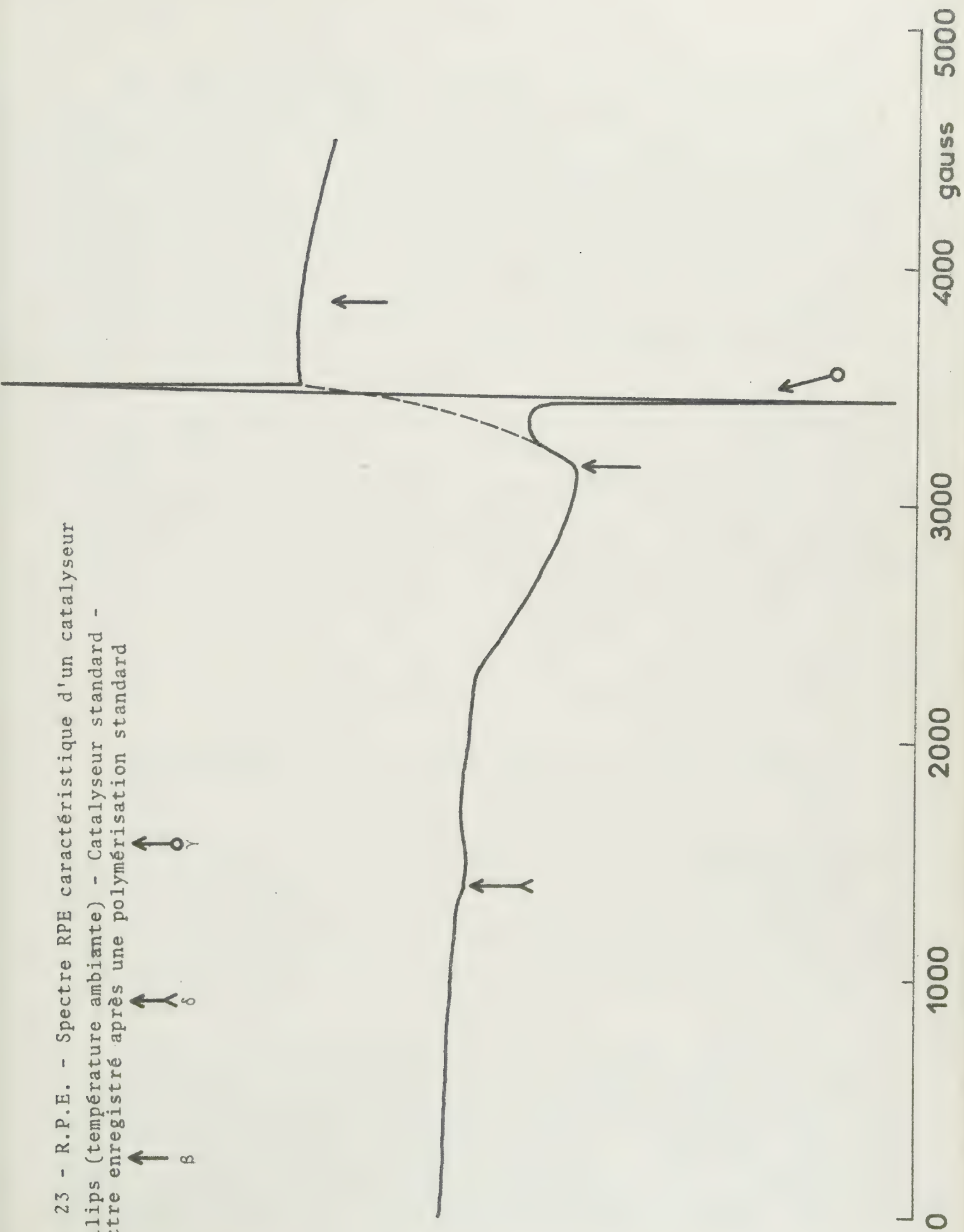
Nomenclature des signaux :

L'oxyde de chrome (III) massif, antiferromagnétique, ne présente pas de signal de RPE en-dessous de la température de NEEL, qui est de 38°C. Il possède au-dessus de cette température un signal d'une largeur d'environ 600 gauss, centré vers $g = 1,97$ ^(61 - 63).

Lorsqu'il est supporté sur silice-alumine, alumine ou silice, l'oxyde de chrome donne des signaux plus complexes dont la nomenclature a été établie par O'REILLY et Mac IVER ⁽⁶³⁾. Un premier signal, large, centré vers 1500 gauss en bande X prédomine aux faibles teneurs en chrome. Il correspond à la phase δ et on lui trouve éventuellement associé un second signal plus étroit qui provient d'une impureté du support, probablement d'origine ferreuse. Sur les catalyseurs à support industriel ce signal parasite interdit pratiquement toute étude quantitative de la phase δ .

Un second signal de largeur variant entre 500 et 2000 gauss environ, centré vers $g = 1,97$ est associé à la phase β . Il s'y superpose un troisième signal, plus étroit (50 gauss environ), celui de la phase γ . Un spectre caractéristique est représenté figure 23.

Fig. 23 - R.P.E. - Spectre RPE caractéristique d'un catalyseur Phillips (température ambiante) - Catalyseur standard - Spectre enregistré après une polymérisation standard



Le signal de la phase δ n'apparaît pas sur support de silice pure, mais s'observe surtout sur alumine ou sur silice-alumine. L'intensité du signal varie comme l'inverse de la température absolue entre - 196 et 300°C. C'est donc un vrai composé paramagnétique ce qui a fait supposer qu'il s'agit d'ions Cr^{+3} électroniquement découplés, c'est-à-dire isolés. Ainsi s'explique la prédominance de la phase δ aux plus basses teneurs en chrome. Une étude plus détaillée de cette attribution, prenant en considération l'hamiltonien de spin, montre qu'il s'agit d'ions soumis à un champ cristallin axial assez fort avec des composantes de plus faible symétrie ⁽⁶³⁾.

Le signal de la phase β est prédominant aux teneurs moyennes. Il ressemble au signal de la phase α au-dessus du point de NEEL, mais il est en général plus large et ne présente pas de point de NEEL. Il est attribué à de petits cristallites de Cr^{+3} , où le couplage d'échange est assez fort pour permettre le rétrécissement de la raie RPE mais trop faible cependant pour permettre l'organisation antiferromagnétique ⁽⁶³⁾.

Application de la R.P.E. à la recherche de points de NEEL:

Alors que les mesures magnétiques statiques ne permettent pas de déterminer la présence de chrome antiferromagnétique en même temps que de chrome superparamagnétique, la contribution antiferromagnétique étant toujours très faible, il suffit par RPE d'observer l'apparition d'un signal nouveau, à une température juste supérieure à la température de NEEL.

Sur le catalyseur à teneur de 12 % de chrome, on observe un signal large de la phase β en-dessous du point de NEEL. Lorsque l'on élève la température, l'intensité totale du signal croît en même temps que sa largeur diminue, ce qui indique que vient s'y superposer un second signal qui est celui de la phase α . En élevant encore la température, le phénomène s'accroît durant quelques dizaines de degrés, puis le si-

gnal revient à un comportement paramagnétique (Fig. 24).

Une application de cette méthode d'observation à différents catalyseurs montre que la contribution relative de la phase α est toujours plus importante sur les catalyseurs qui ont subi l'extraction de leur chrome soluble par l'eau bouillante, que sur les catalyseurs qui ont été réduits par l'hydrogène à 450°C.

Ceci montre que le chrome initialement au degré d'oxydation III bien que faiblement concentré est mieux organisé que le chrome total. Il se peut en outre qu'il y ait réorganisation du catalyseur au moment de l'extraction, car l'extraction du chrome soluble a lieu à température trop basse pour que se développe l'interaction chrome-support. Le chrome III libéré aurait alors tendance à s'agglomérer. Ce point est confirmé par l'observation des taux de dispersion qui sont toujours moins élevés pour le Cr^{+3} que pour le chrome total (21).

La contribution antiferromagnétique ne devient décelable que pour les solides qui ont une teneur initiale de 7 % de chrome ou plus, malgré la grande sensibilité de la méthode employée. Cela signifie que en-dessous de cette teneur - donc pour les catalyseurs qui ont la plus grande activité - la totalité du chrome paramagnétique est présente sous les formes δ , β et γ . Si l'on porte l'intensité de la phase β après polymérisation (catalyseur réduit et ne présentant plus qu'un faible signal γ) en fonction de la teneur en chrome on obtient une droite qui passe par l'origine pour les teneurs comprises entre 2 et 5 % (Fig. 25). Les teneurs supérieures à 5 % donnent des points situés sous cette droite (présence de phase α), ainsi que les teneurs inférieures à 2 % (présence de phase δ). Aux teneurs moyennes le solide est donc constitué presque entièrement de phase β ce qui tend à indiquer que la répartition de taille des cristallites de chrome est assez étroite et ne comprend ni une grosse proportion de chromes isolés, ni de très gros domaines. Ce résultat justifie les hypothèses émises dans le chapitre étudiant la dispersion. Il est à rapprocher de celui obtenu par EISCHENS et SELWOOD (64) pour le chrome supporté sur alumine : une étude combinée par diffraction de rayons X et mesure de la susceptibilité magnétique montre que les cristallites ont des tailles sensiblement égales, qui ne dépendent que de la concentration

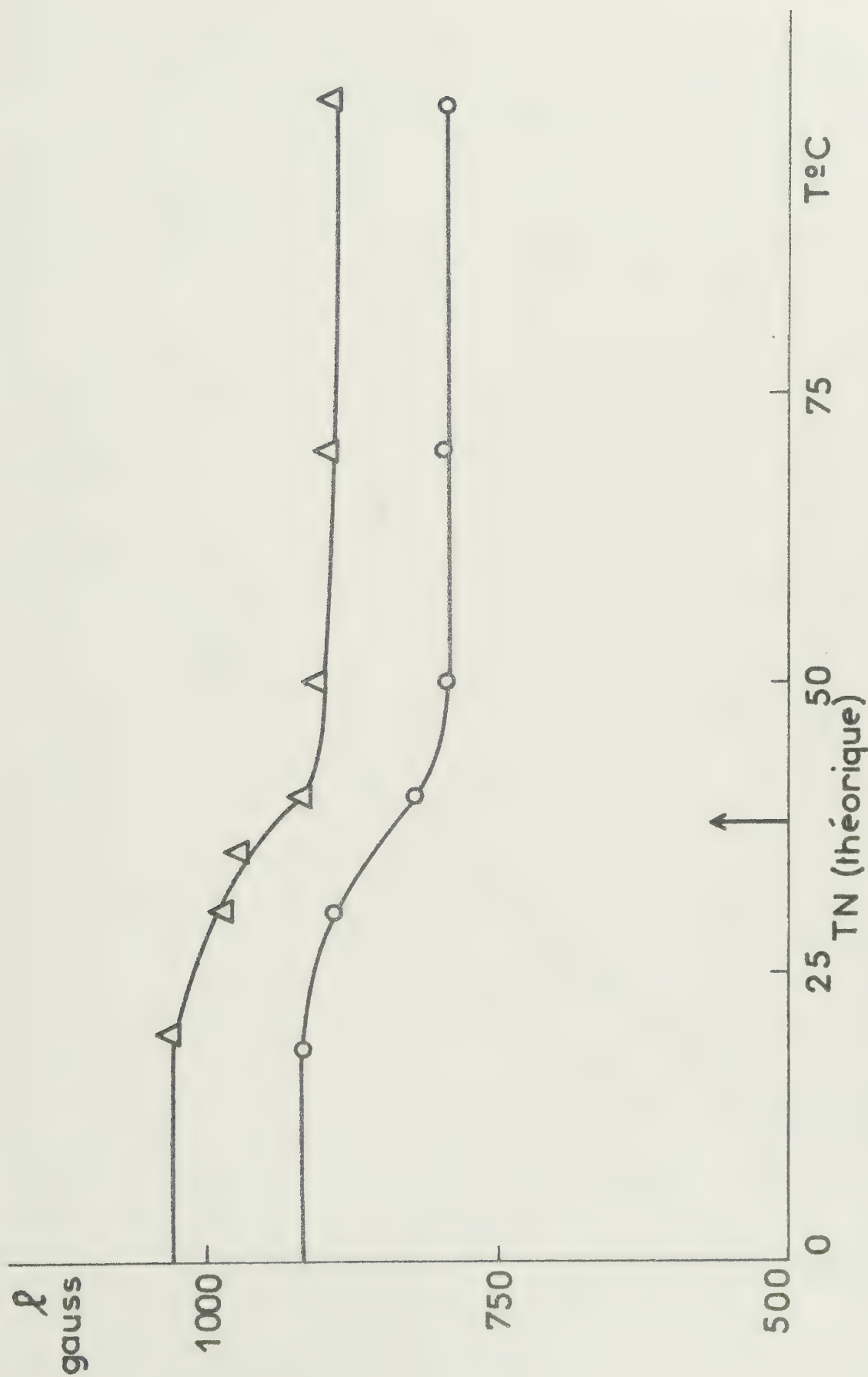


Fig. 24 - R.P.E. - Recherche de points de NEEL

Variation de la largeur du signal en fonction de la température - Catalyseur à 12,65 % Cr activé à 550°C sous air

Δ réduit par H_2 à 450°C o après extraction du chrome soluble par l'eau bouillante

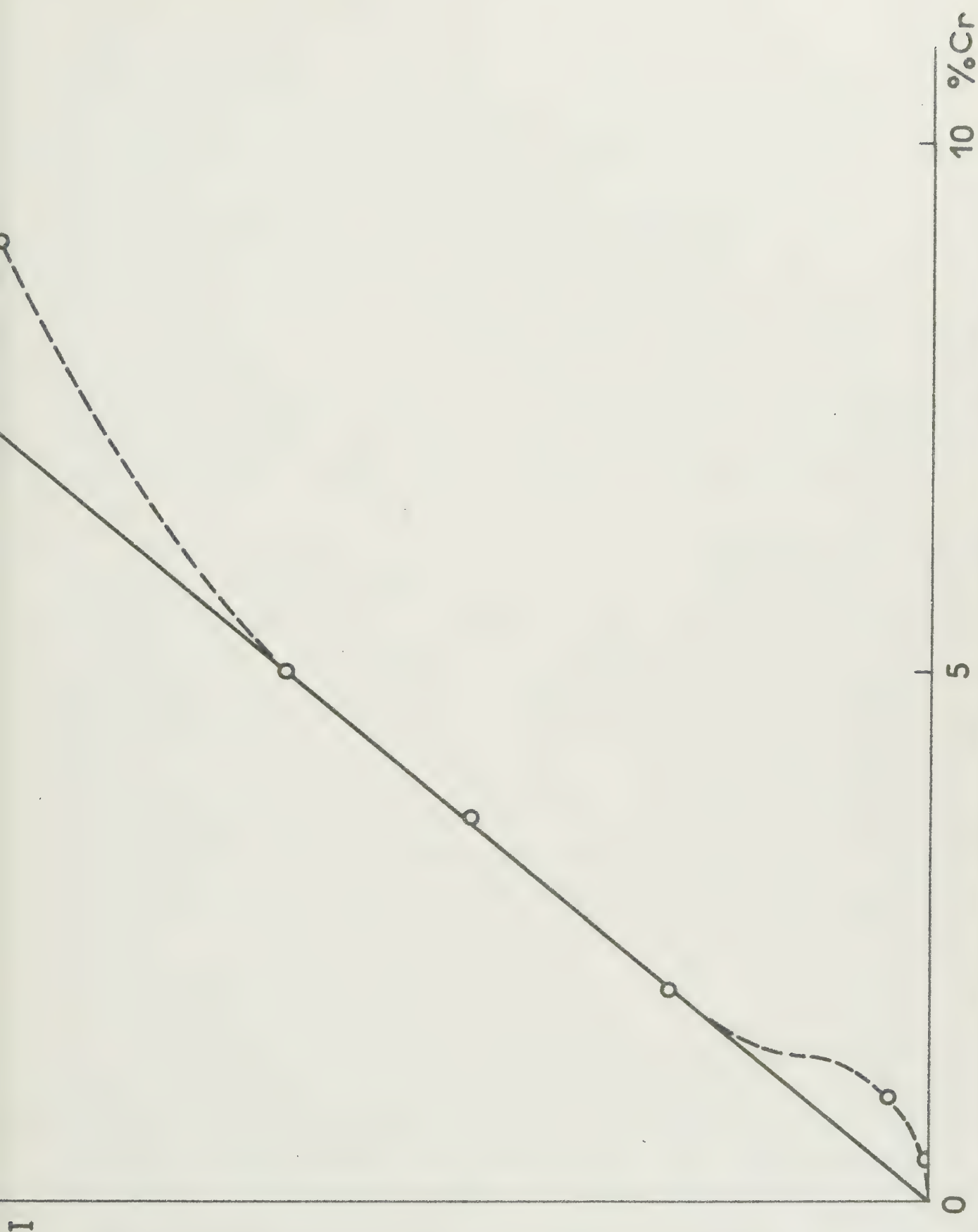


Fig. 25 - R.P.E. - Variation de l'intensité du signal de la phase β après polymérisation (éthylène 145°C, 0,09 bar) en fonction de la teneur en chrome

totale en chrome.

On peut donc tracer le schéma suivant :

0 - 1 % de Cr	: prédominance de la phase δ
2 - 5 % de Cr	: phase β
> 5 % de Cr	: phase β puis phase α

La largeur du signal β varie avec les conditions de l'observation (la largeur augmente lorsque la température diminue) et avec la composition du catalyseur ainsi que les traitements que subit celui-ci. Les résultats rapportés par les différents auteurs sont très dispersés, même lorsque le support n'est constitué que d'alumine ⁽⁶⁰⁾.

KAZANSKII et coll. ⁽⁶⁵⁾ ont observé une diminution régulière de la largeur avec la teneur en chrome pour un solide à support d'alumine, mais POOLE et Mac IVER ⁽⁶⁰⁾ suggèrent que les mesures à basse teneur pourraient avoir été faussées par la présence de la phase δ . De la même façon, nous avons noté une diminution brutale de la largeur aux alentours de la teneur de 2 % pour le catalyseur réduit par l'éthylène, alors que le catalyseur réduit par l'hydrogène présente toujours une largeur de signal supérieure à 1000 gauss. Cependant, il n'y a aucune indication de formation de phase α au cours de ces traitements, et les catalyseurs retrouvent leur activité normale après traitement à 550°C sous air, ce qui fait que l'on ne peut conclure à la réorganisation du chrome sur le support sous l'effet de l'agent réducteur.

Le signal de la phase γ :

Le signal de la phase γ a fait l'objet, et de loin, des travaux les plus nombreux. Il s'observe sur le solide à l'issue du traitement d'activation mais subsiste, bien que très affaibli, après réduction par l'hydrogène à 550°C, sa largeur est la même, que l'on effectue la mesure à la température ambiante ou à 77°K. Elle est de 50 gauss environ en bande X et de 80 gauss en bande K. Le signal est symétrique lorsque le support du chrome est l'alumine, asymétrique lorsque le support comporte de la silice. La sensibilité du signal à l'effet d'une chimisorption d'oxygène montre qu'il provient d'une espèce superficielle.

KAZANSKII et PECHERSKAYA ⁽⁶⁵⁾ ont déterminé la variation de l'intensité du signal en fonction de la température entre - 196 et + 300°C et ont trouvé que la susceptibilité variait selon une loi de CURIE-WEISS avec une constante de WEISS de + 25° ce qui montre qu'il ne s'agit ici ni d'un antiferromagnétique, ni d'un antiferromagnétique en grains fins. Cette observation indique en outre que l'interaction d'échange entre les spins constituant la phase γ est assez faible, mais non négligeable (phase assez concentrée).

La largeur de la raie ne dépend pas de la concentration en chrome, ce qui montre qu'il s'agit d'une espèce définie ⁽⁶⁰⁾. Les origines possibles d'un tel signal sont assez nombreuses. Il pourrait s'agir d'ions Cr^{+3} , Cr^{+4} ou Cr^{+5} . Dès 1960, O'REILLY ⁽⁶⁶⁾ proposait d'attribuer ce signal à des électrons célibataires piégés par le Cr^{+6} superficiel, formant ainsi du Cr^{+5} . Dans un environnement de symétrie non-cubique, ni le Cr^{+3} , ni le Cr^{+4} ne donneraient naissance à un signal étroit et symétrique comme le précisent O'REILLY et Mac IVER ⁽⁶³⁾. Par contre pour un électron 3d unique, l'asymétrie du signal peut être masquée en bande X par suite de la grande largeur de la raie élémentaire, mais apparaît en bande K, ce qui correspond aux observations.

Cette hypothèse était reprise d'abord par COSSEE et VAN REIJEN ⁽⁶⁷⁾ sur la base de mesures de susceptibilité magnétique, puis par la plupart des auteurs.

BUKANEVA et coll. ⁽⁶⁸⁾, à la suite de RODE et coll. ⁽⁶⁹⁾ montrent que le signal ne correspond pas à l'un des intermédiaires formés lors de la décomposition de CrO_3 et qu'il ne peut donc provenir que d'une espèce liée au support mais non de chrome aggloméré sur le support. Ce point constitue le départ de la théorie élaborée par KAZANSKII et TURKEVICH ⁽³⁾, et par PECHERSKAYA et KAZANSKII ^(70, 71) : cette théorie conclut à la présence de Cr^{+5} incorporé au réseau du support, à la surface de celui-ci. Ce Cr^{+5} existerait dans différentes symétries d'environnement : tétraédrique sur silice, tétraédrique ou octaédrique déformé sur alumine et silice-alumine. Les variations du facteur g lors de l'adsorption d'eau ou d'oxygène sont bien celles qui peuvent être calculées sur la base de ce modèle théorique.

VAN REIJEN et COSSEE (72) parviennent à des conclusions assez proches, mais avec des méthodes un peu différentes : ils étudient le signal de la phase γ à la température de l'hydrogène liquide (20°K) et concluent à la présence de Cr^{+5} dans des environnements tétraédriques et pyramide à base carrée. Seul le signal correspondant à la pyramide à base carrée serait visible à haute température. La présence de Cr^{+5} est confirmée par l'observation à 20°K de la structure hyperfine résultant de l'enrichissement des échantillons en ^{53}Cr .

Sans entrer dans le détail de la discussion des arguments de spectroscopie, qui ne sont pas absolument convaincants, il est possible de faire cependant deux observations :

- d'abord, comme l'ont fait remarquer POOLE et Mac IVER (60) le signal de la phase γ paraît associé de façon complémentaire au signal de la phase β , c'est-à-dire que grossièrement l'un diminue lorsque l'autre augmente, alors qu'il ne semble y avoir aucune relation entre la phase γ et la phase δ , bien que cette dernière corresponde à des atomes isolés. Bien plus, aucun traitement réducteur ne semble capable de transformer le Cr^{+5} isolé, lié au support, de la phase γ en Cr^{+3} isolé lié au support, ce qui suppose une extraordinaire stabilité de celui-ci.

- ensuite, nous avons pu observer un signal analogue au signal de la phase γ (mêmes largeur, position et forme) sur un solide qui ne contient probablement pas de Cr^{+5} stabilisé et qui est obtenu en mettant du nitrate de chrome en solution dans du méthanol à la température ambiante, et en gelant cette solution brutalement à 77°K. Par contre, un solide obtenu en imprégnant de la silice-alumine par la même solution ne présente pas de signal étroit.

Corrélation avec l'activité :

La corrélation entre le signal de la phase γ et l'activité peut au premier abord paraître séduisante. KAZANSKII (3) observe que si l'on porte en fonction de la teneur en chrome l'activité en polymérisation de l'éthylène et le signal de la phase γ avant polymérisation, on obtient deux courbes présentant un certain parallélisme, surtout

aux faibles teneurs, et dont les positions des maxima sont identiques. Le catalyseur employé a pour support la silice et la position des maxima se situe vers 2 % de chrome. AYSCOUGH et coll. ⁽⁴⁾ trouvent une relation entre l'activité et la croissance en intensité du signal après contact avec la vapeur d'eau bouillante. DURRIEU ⁽¹⁹⁾ pour un catalyseur à support de silice-alumine trouve une relation analogue à celle de KAZANSKII entre le signal et l'activité en polymérisation du propylène, la relation étant même améliorée lorsque l'on ne tient compte que de la fraction du signal qui disparaît lors de l'extraction du chrome soluble par l'eau bouillante, mais les maxima se situent dans ce cas à une teneur supérieure à 5 %.

Il apparaît cependant que ces relations ne sont pas très convaincantes. En aucun cas il n'y a de proportionnalité entre signal et activité : la corrélation semble plus qualitative que quantitative. Bien plus, des traitements qui provoquent une augmentation importante de l'activité à basse température (traitements préalables réducteurs) entraînent simultanément la diminution du signal de résonance électronique. De même le signal décroît en cours de réaction jusqu'à pratiquement s'annuler dans certaines conditions ⁽⁶⁸⁾. Pour tenir compte de ces observations, KAZANSKII ^(3, 70, 71) supposait que lors de la formation du site catalytique par réaction de l'éthylène sur le Cr^{+5} , le Cr^{+5} subissait une modification, non de degré d'oxydation, mais de symétrie d'environnement et passait à une coordination pyramide à base carrée. Dans un tel état de symétrie, le signal ne devrait être visible que bien en-dessous de la température de l'azote liquide, ce qui expliquerait que les catalyseurs les plus actifs présentent parfois les signaux les plus faibles à cette température ou à l'ambiante. La vérification de cette hypothèse, entreprise par KARRA et TURKEVICH ⁽⁸⁾ jusqu'à 1,6° K a cependant abouti à une conclusion négative. De la même façon, VAN REIJEN et coll. ⁽⁷²⁾ observent deux types de signaux de la phase γ , dont l'un n'est visible qu'à la température de l'hydrogène liquide, mais aucune corrélation avec l'activité catalytique n'apparaît pour l'un ou l'autre des deux signaux.

L'ensemble de ces observations nous a conduit à conclure qu'il existe effectivement une relation entre le signal étroit et l'activité, mais cette relation ne peut être qu'indirecte, c'est-à-dire que

les deux phénomènes sont liés par l'intermédiaire d'un troisième paramètre indépendant. Comme il apparaîtra plus loin, cette conclusion nous a conduit dans une certaine mesure, à remettre en cause l'interprétation même de l'origine du signal.

Qu'il s'agisse de l'évolution du signal avec la teneur en chrome ou de la remontée de l'intensité du signal, rapporté au chrome à basse teneur, notée par MATSUMOTO, TANAKA et GOTO ⁽⁷³⁾ et par DEREN, HABER et KOSEK ⁽⁷⁴⁾ l'analogie entre signal et activité s'expliquerait aisément si l'on supposait que les sites catalytiques et les sites donnant naissance au signal étroit sont situés au même endroit sur le catalyseur, c'est-à-dire, comme nous l'avons supposé précédemment, à la périphérie des domaines de chrome. La longueur totale de ces périphéries constituerait alors le paramètre de liaison. Les différences observées résulteraient du fait que les deux espèces ne sont pas au même degré d'oxydation, ce qui fait que des traitements réducteurs peuvent ne pas avoir les mêmes effets.

Cette hypothèse s'accorde mieux avec la relation de complémentarité entre phase β et phase γ que celle supposant des atomes isolés.

Le degré d'oxydation de l'espèce donnant le signal de la phase γ est plus élevé que celui de la phase β ou même que celui du site catalytique. L'hypothèse la plus logique consiste à admettre que la phase γ résulte de l'association de 3 atomes de la périphérie des domaines de chrome sous la forme $\text{Cr}^{+6} - \text{Cr}^{+3} - \text{Cr}^{+6}$ ce qui conduit à un degré d'oxydation de 5 en moyenne.

Ce résultat est en accord avec une hypothèse présentée dès 1966 par ELLISON et SING ⁽⁷⁵⁾ et détaillée depuis ⁽⁷⁶⁾: le signal proviendrait des électrons célibataires excédentaires du Cr^{+3} présentent un double échange ferromagnétique de type ZENER sur des structures de la forme $-\text{Cr}^{+6}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{+6}$.

Selon cette hypothèse, il existe une certaine complémentarité entre la phase γ et le site catalytique, et on peut, en partant du modèle statistique, appliquer les mêmes types de relation pour calculer

la concentration de chacune des deux espèces. Bien mieux, la concentration de l'une d'entre elles étant connue, il doit être possible d'estimer celle de l'autre. La dépendance commune au degré d'oxydation est présentée figure 26.

Nous allons maintenant examiner les conséquences de cette hypothèse :

a) apparition du signal de la phase γ

Le catalyseur est traité in situ dans la cavité de RPE, la température étant réglée à l'aide de l'unité à température variable, mais le spectre est toujours enregistré à température fixe (ambiante) pour éviter d'avoir à faire des corrections sur les mesures d'intensité. Le gaz d'activation (ici : azote sec) est introduit par un capillaire plongeant jusqu'au fond du tube de RPE et le débit réglé de façon à maintenir le catalyseur en lit fluidisé.

Aucun des spectres enregistrés ne correspond à une température inférieure à 130°C, la quantité d'eau initialement présente sur le catalyseur étant trop importante. Des traitements successifs, de durée deux minutes chacun, à température de plus en plus élevée sont appliqués.

Les résultats obtenus pour différents types de catalyseurs sont portés dans la figure 27.

Le signal apparaît à l'issue du séchage entrepris à la température la plus basse (130°C) pour le catalyseur standard. Il semble que son intensité initiale soit nulle. Elle croît ensuite régulièrement avec la température. Il en est de même pour un catalyseur imprégné par le bichromate de sodium, mais dans ce cas le signal apparaît plus lentement.

Par contre, pour un catalyseur imprégné au nitrate de chrome (III) le signal n'apparaît qu'à 200°C environ, température à laquelle débute la réaction de décomposition du nitrate qui oxyde tout le chrome à l'état + 6. Il semble donc bien confirmé que le signal étroit

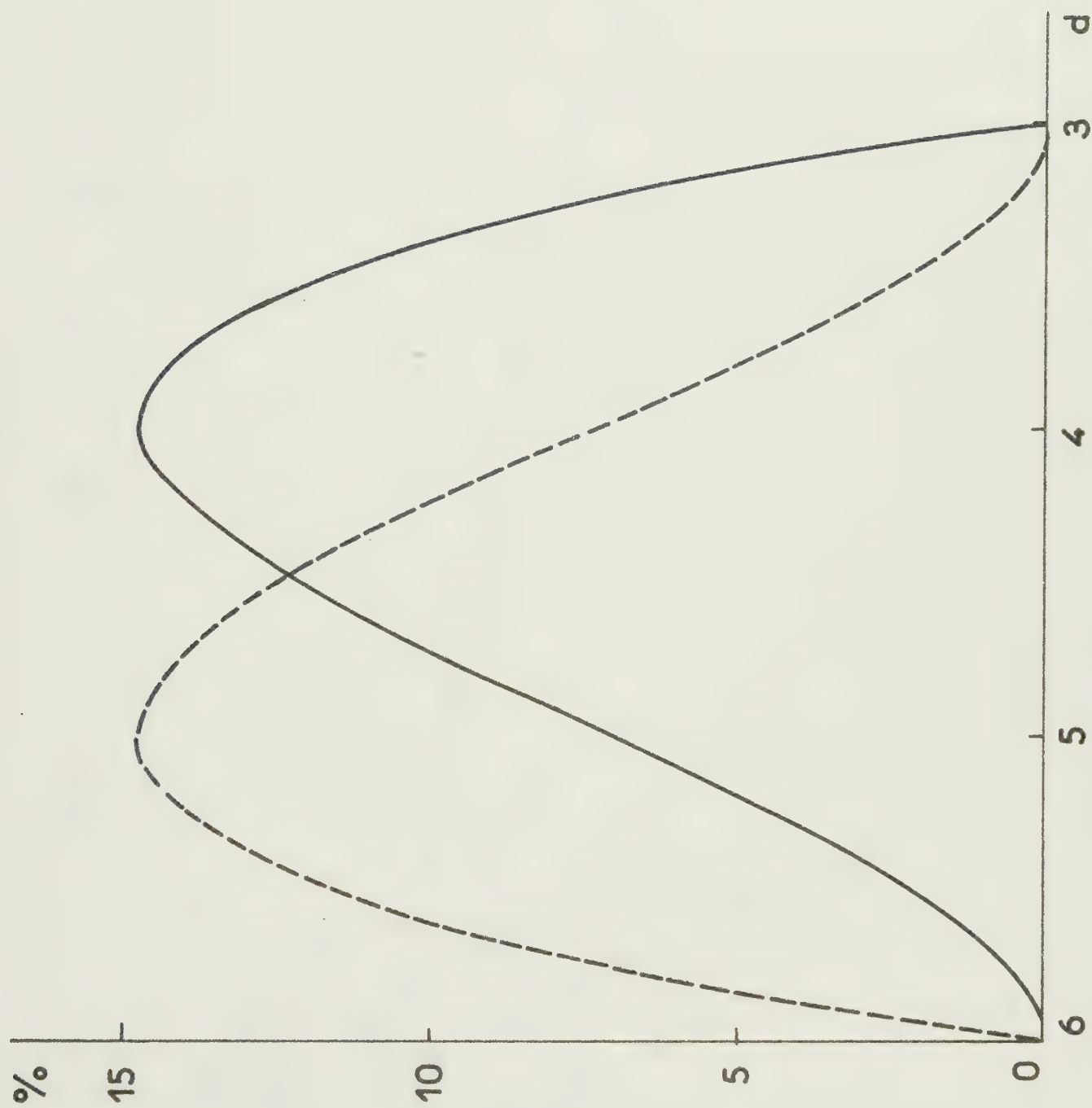


Fig. 26 - R.P.E. - Nombre de sites (—) et intensité du signal de la phase γ (- - -) en fonction du degré d'oxydation d (courbes théoriques)

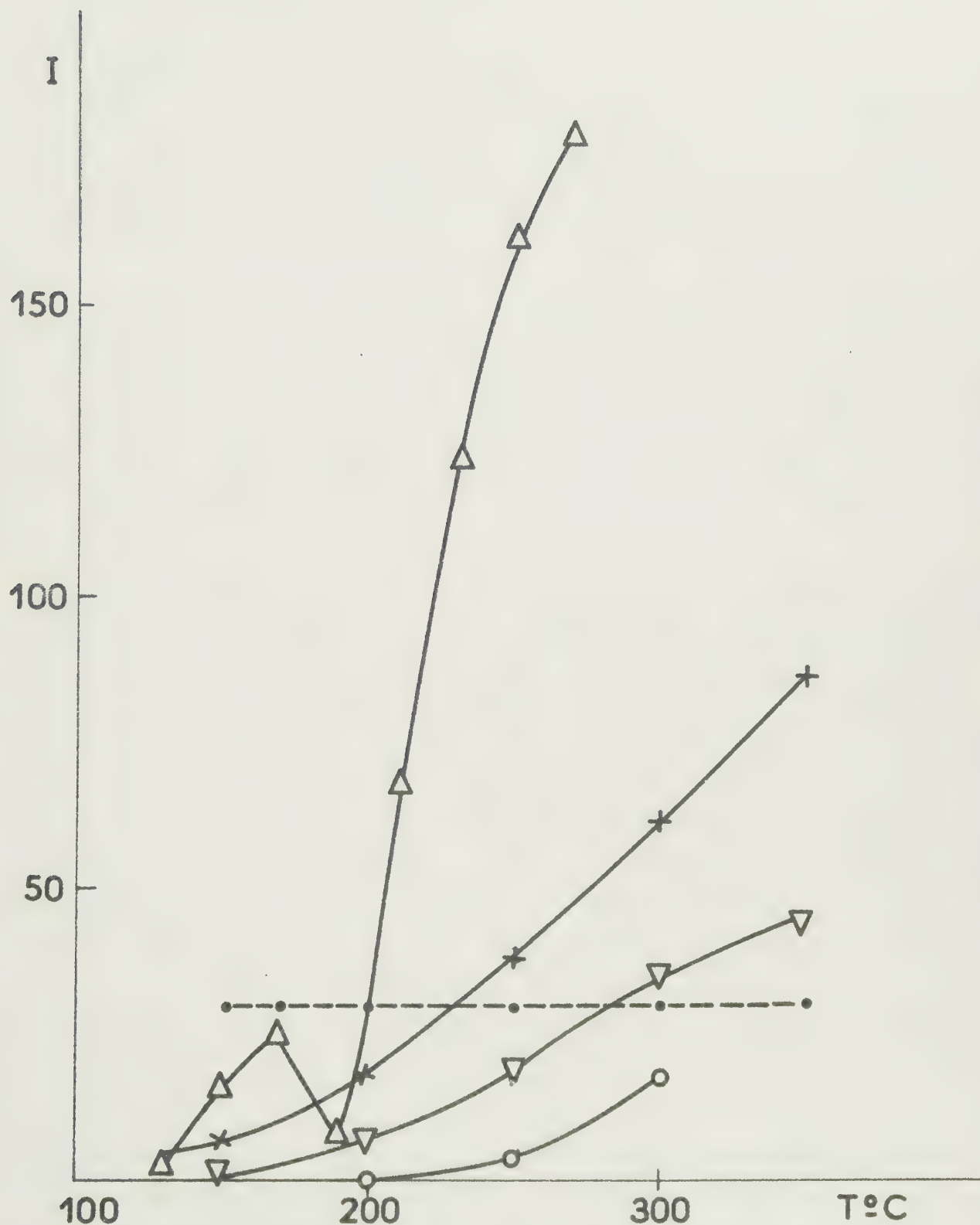


Fig. 27 - R.P.E. - Variation de l'intensité du signal de la phase γ en fonction du traitement thermique

x imprégné à 3,6 % Cr₂O₃
 ▽ 3 % bichromate de sodium
 o 3 % nitrate de chrome
 . 3,6 % CrO₃ activé à 550°C sous air puis extrait
 Δ 18 % CrO₃

n'existe qu'en présence de Cr^{+6} .

Pour un catalyseur à très forte teneur en chrome, la croissance du signal est très rapide à partir de 200°C , une décroissance temporaire entre 170 et 190°C semble associée à un départ important d'eau ayant lieu à cette température, alors que la plus grande partie de l'eau disparaissait vers 130°C pour les autres solides.

Enfin, sur un catalyseur qui a subi l'activation à 550°C puis l'extraction par l'eau du chrome soluble, l'intensité du signal est rigoureusement constante dans tout le domaine de température exploré. Ce solide étant initialement saturé d'eau, il semble que celle-ci ne joue donc un rôle qu'en présence de chrome soluble sur le catalyseur, car dans ce cas elle est susceptible de modifier l'état de dispersion du chrome.

L'apparition à basse température du signal de la phase γ a été notée par de nombreux auteurs. En particulier, ELLISON et SING⁽⁷⁵⁾ rapportent l'observation du signal sur un catalyseur à 11,3 % de chrome sur support d'alumine, après un simple séchage à 50°C . Ceci caractérise une espèce qui se forme très facilement et rend improbable l'hypothèse du Cr^{+5} dans le réseau du support, car la formation de ce dernier sous une forme stable nécessiterait une forte interaction avec le support. Comme la plus grande partie du signal disparaît par extraction du chrome soluble à basse température, ce composé ne semble pas très fortement lié. Cela faisait conclure à ELLISON et coll.^(75,76) que l'hypothèse du Cr^{+5} devait être rejetée. Le fait que le signal apparaisse plus facilement sur un solide à forte teneur en chrome leur a fait supposer que le composé qui lui donnait naissance se trouvait non à la frontière Cr-support mais à la surface du chrome. Cette dernière hypothèse nous paraît cependant bien peu probable : en effet, ce composé devrait alors exister à la surface de l'oxyde de chrome pur (il n'y a pratiquement que du chrome en plusieurs couches sur le catalyseur à 11,3 %). Il semble plus logique de supposer qu'avant le traitement à haute température qui assure la réaction définitive Cr-support, l'organisation des domaines de chrome sur le catalyseur à forte teneur peut être très irrégulière et selon les conditions de sa préparation, ce catalyseur va présenter des lon-

guez de frontières des domaines éventuellement très grandes, favorisant ainsi l'apparition du signal étroit. Initialement, chaque Cr^{+3} formé sur cette frontière se trouve associé à 2 Cr^{+6} et contribue donc au signal.

Influence du traitement réducteur préalable :

Nous avons examiné l'influence d'un traitement réducteur dans les mêmes conditions que pour les mesures d'activité, c'est-à-dire par l'éthylène à 250°C et par l'hydrogène à 295°C. Dans le second cas, le signal est enregistré après contact avec l'éthylène à 145°C.

Les résultats des mesures d'intensité du signal étroit sont comparés à ceux des mesures d'activité pour les mêmes catalyseurs dans les figures 28 et 29. Les courbes obtenues sont très semblables aux courbes théoriques de la figure 26 : on constate que les positions du maximum d'activité et du maximum du signal ne coïncident pas et que le maximum du signal correspond bien à un état de réduction moins poussé du catalyseur. En outre la décroissance du signal est extrêmement rapide au delà du maximum d'activité à l'hydrogène, dans les conditions qui laissent supposer une réduction rapide. Dans ce cas il n'y a pas de maximum d'intensité du signal car après contact avec l'éthylène le degré d'oxydation est toujours inférieur à 5.

Des observations analogues avaient été faites par d'autres auteurs, mais n'avaient pas reçu d'interprétation : KAZANSKII et PECHERSKAYA⁽⁷⁷⁾ rapportent qu'une réduction modérée augmente l'intensité intégrée du signal, alors qu'une réduction plus poussée la diminue. ERMAKOV⁽⁷⁸⁾ constate qu'un traitement réducteur modéré de 15 heures (éthylène à 100°C, hydrogène à 150 ou 200°C) fait croître le signal RPE alors qu'un traitement plus poussé (éthylène à 200 et 300°C, hydrogène à 350°C) le fait disparaître, le signal réapparaissant éventuellement par remise à l'air.

AYSCOUGH, EDEN et STEINER⁽⁴⁾ obtiennent en fonction de la température de premier contact avec l'éthylène deux courbes à maximum, l'une pour le signal, l'autre pour l'activité à 22°C. Ces courbes sont disposées comme les courbes théoriques. Pour un second catalyseur,

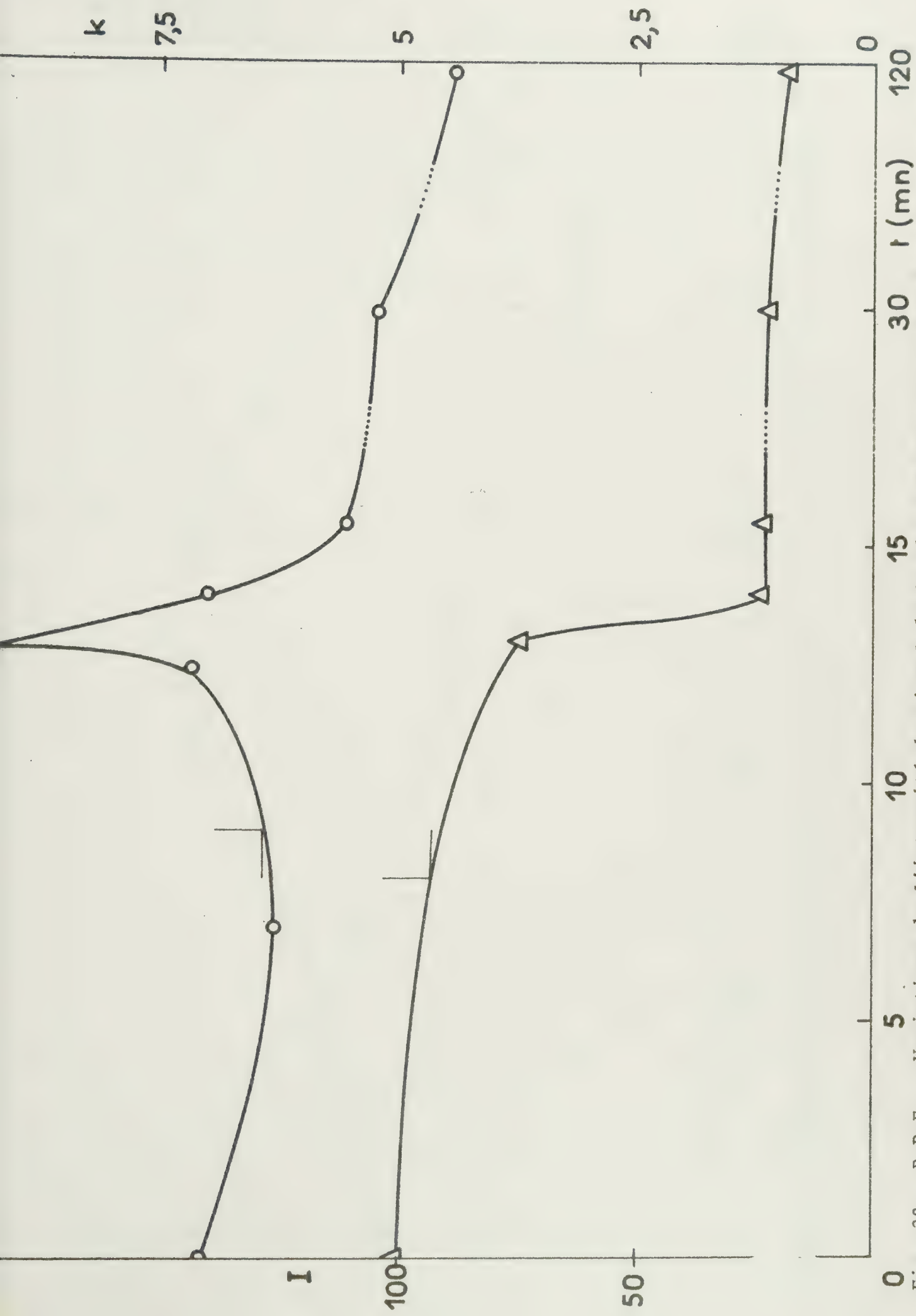


Fig. 28 - R.P.E. - Variations de l'intensité du signal de la phase γ et de l'activité en fonction de la durée du traitement à l'hydrogène à 295°C

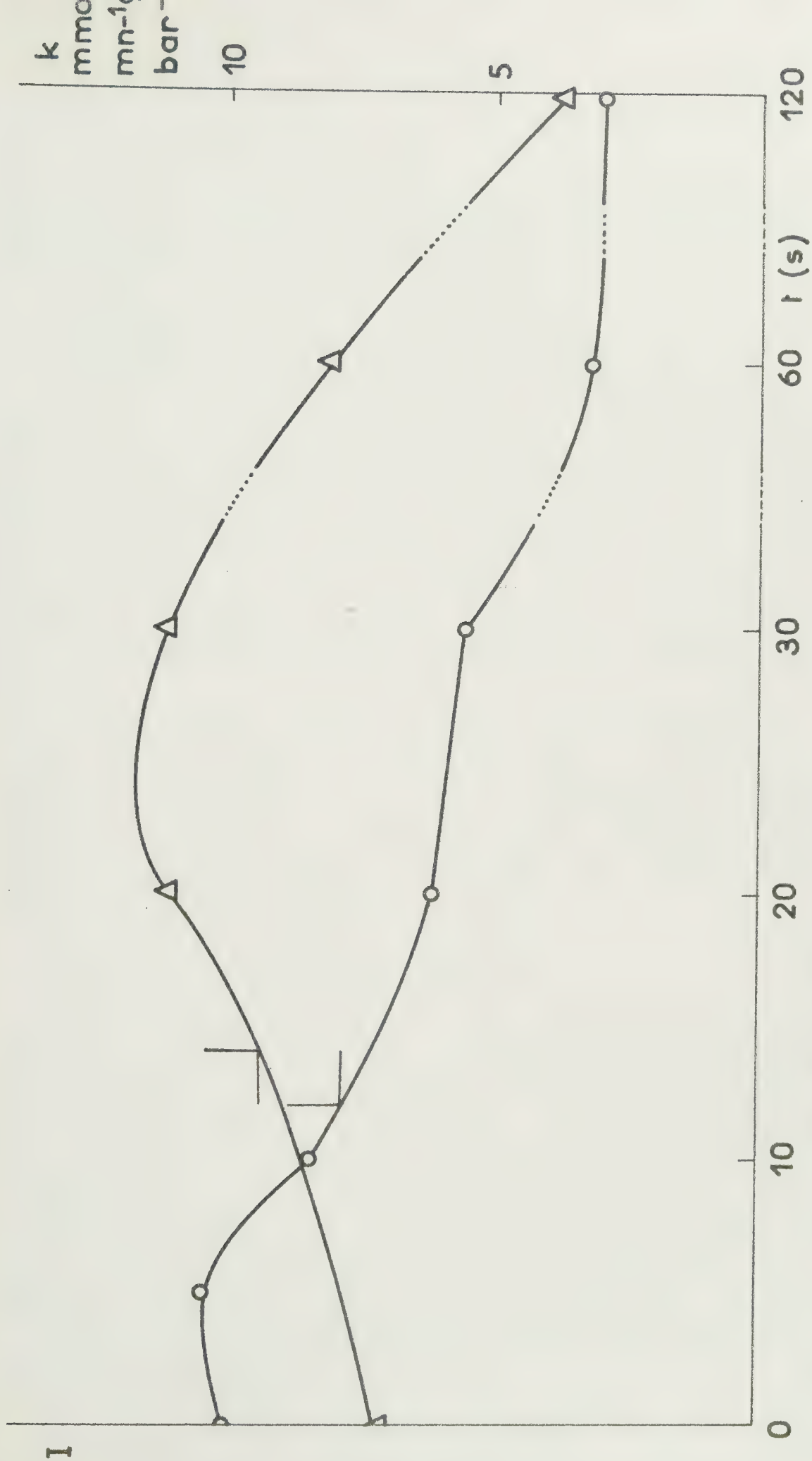


Fig. 29 - R.P.E. - Variations de l'intensité du signal de la phase γ et de l'activité en fonction de la durée du traitement à l'éthylène à 250°C

le signal RPE ne présente pas de maximum mais seulement une décroissance continue, ce qui provient certainement du fait que le degré d'oxydation initial est peu élevé (Fig. 29 bis).

Variation du signal en cours de réaction:

Au cours de la réaction de polymérisation à 145°C, le signal RPE passe par un maximum d'intensité assez peu prononcé, correspondant à un temps de contact nettement plus court que la période d'induction, puis décroît constamment sans cependant s'annuler. Sur la figure 30 sont représentées les variations simultanées du signal et de l'activité en fonction du temps de réaction. Comme on peut le voir, les deux courbes se déduisent des courbes théoriques et nous possédons ainsi une seconde vérification de l'exactitude des hypothèses formulées.

Dans les essais réalisés à haute pression, BUKANEVA et coll. (68) avaient observé un phénomène identique, mais l'intensité du signal tombait à zéro en fin de réaction. Dans une publication ultérieure, KAZANSKII (71) précise la forme de la courbe cinétique correspondante, mettant ainsi en évidence le décalage entre le maximum de l'activité et le maximum d'intensité du signal.

Influence de la pression d'éthylène :

Pour les catalyseurs qui ont subi un premier contact avec l'éthylène à température fixe (145°C) et à pression variable comprise entre 0,01 et 0,2 bar, le nombre de sites et l'intensité du signal varient en sens inverse l'un de l'autre. Dans le domaine où l'ordre apparent de la réaction est supérieur à 1, l'intensité du signal décroît continuellement. Elle devient sensiblement constante à la pression où la loi passe à l'ordre 1 (fig. 31). Ceci constitue un nouvel exemple faisant apparaître le caractère dualiste des deux phénomènes : selon le domaine de pression (qui définit l'état de réduction) où l'on se trouve, le nombre de sites et l'intensité du signal varient dans le même sens ou en sens inverse.

Influence de la teneur en chrome :

Sur la figure 32 sont représentées les variations du signal de la phase γ au palier d'activité, en fonction de la teneur en chrome (polymérisation dans les conditions standard). Comme on pouvait s'y attendre, le maximum d'intensité du signal se situe à une valeur plus élevée de la teneur en chrome que le maximum d'activité, car la réductibilité décroît avec la teneur. Nous avons également porté les valeurs correspondant aux précédentes, ramenées par le calcul à un degré d'oxydation fixe égal à 5. Les valeurs aux très fortes teneurs en chrome sont faussées par la très forte intensité du signal de la phase β .

Toutes valeurs corrigées, les courbes : activité maximale après prétraitement, intensité du signal au degré d'oxydation 5, en fonction de la teneur en chrome, sont sensiblement parallèles (Fig. 33).

Traitement d'activation :

Les rapports peu élevés entre l'intensité maximale du signal et l'intensité après activation montrent que le degré d'oxydation moyen de la périphérie des domaines de chrome est proche de 5 après l'activation. Le faible écart que l'on observe entre les signaux après activation sous air ou sous azote indique que les deux types d'activation conduisent à des degrés d'oxydation assez voisins, alors que la différence est assez importante sur tout le catalyseur en moyenne (5,5 à 4,5). Ce résultat est analogue à celui obtenu en comparant les durées des traitements préalables à l'hydrogène qui diffèrent de moins de 30 s pour les deux types de gaz d'activation.

Cela démontre à nouveau que la connaissance du degré d'oxydation moyen du catalyseur ne donne qu'une indication grossière sur l'état de la fraction la plus intéressante de celui-ci. Le phénomène est d'ailleurs encore plus marqué en fin de polymérisation, où le degré d'oxydation correspondant aux sites est proche de 4, alors qu'il n'y a plus de chrome soluble dosable sur le catalyseur (degré d'oxydation 3 par définition).

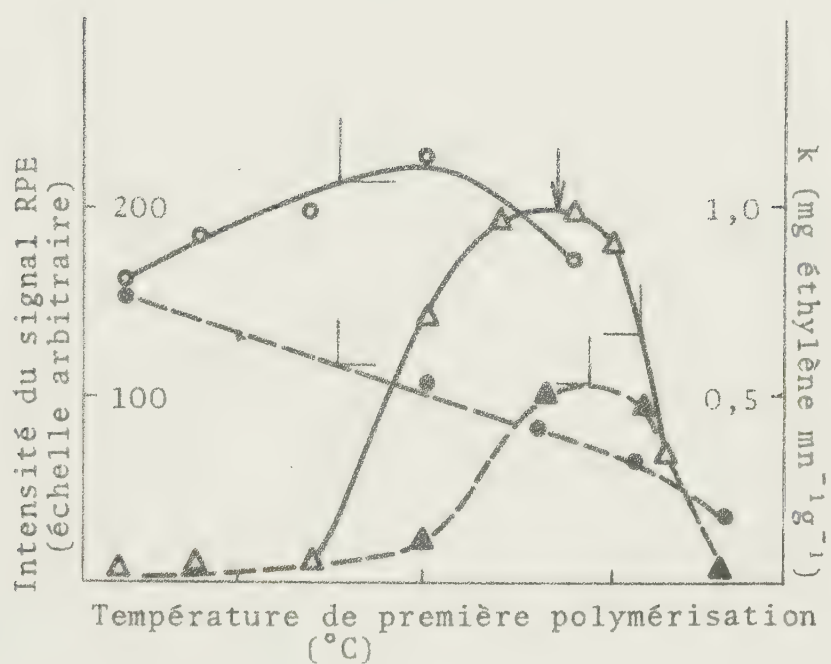


Fig. 29 bis - Intensité du signal RPE et vitesse de réaction en fonction de la température de premier contact avec l'éthylène (d'après la référence ⁽⁴⁾)

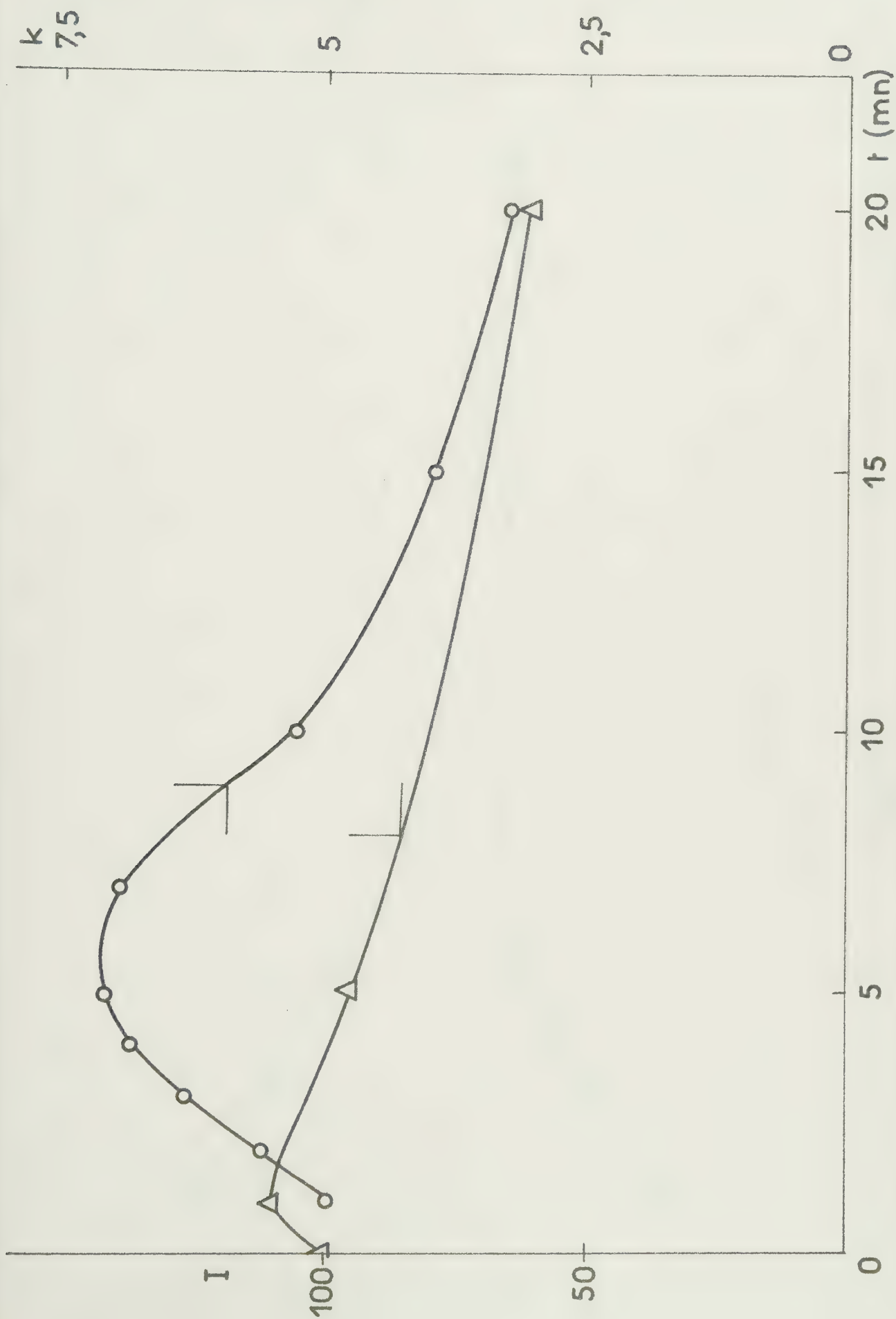


Fig. 30 - R.P.E. - Variations de la vitesse de réaction (o) et du signal de la phase γ (Δ) en cours de polymérisation

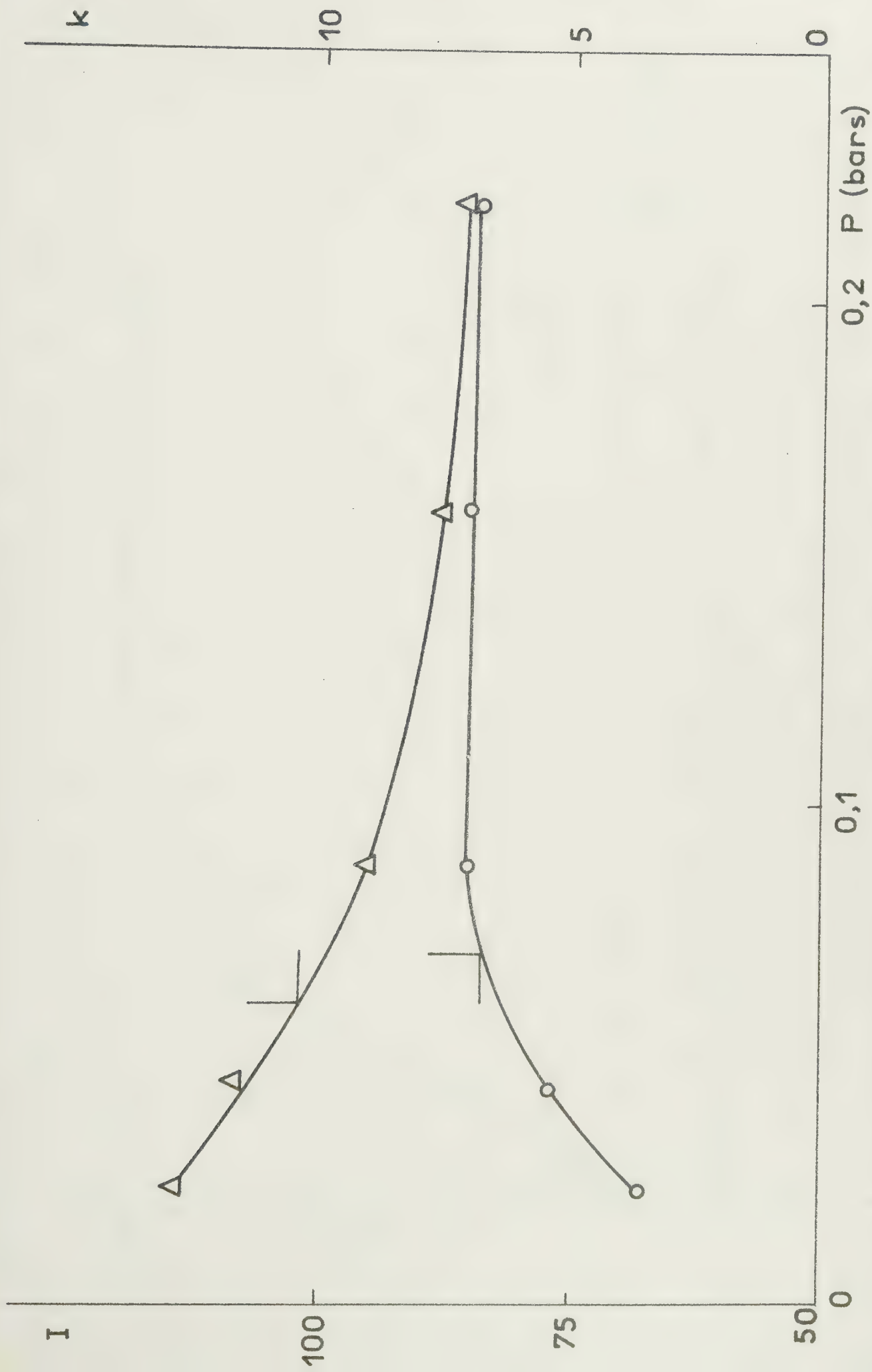


Fig. 31 - R.P.E. - Variations de l'intensité du signal de la phase γ et de l'activité en fonction de la pression de contact avec l'éthylène à 145°C

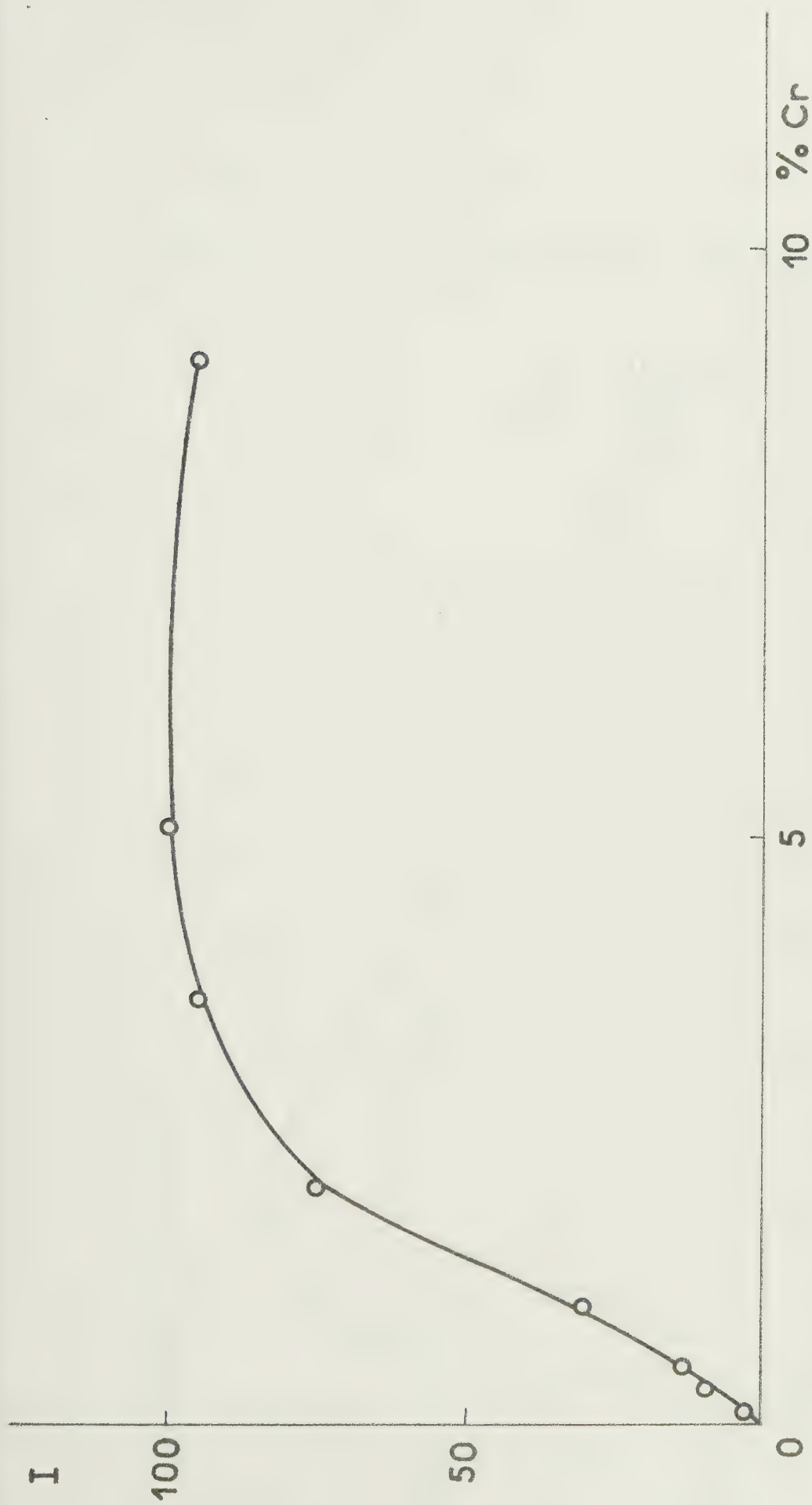


Fig. 32 - R.P.E. - Variations de l'intensité du signal de la phase γ au maximum d'activité à 145°C en fonction de la teneur en chrome (courbe brute)

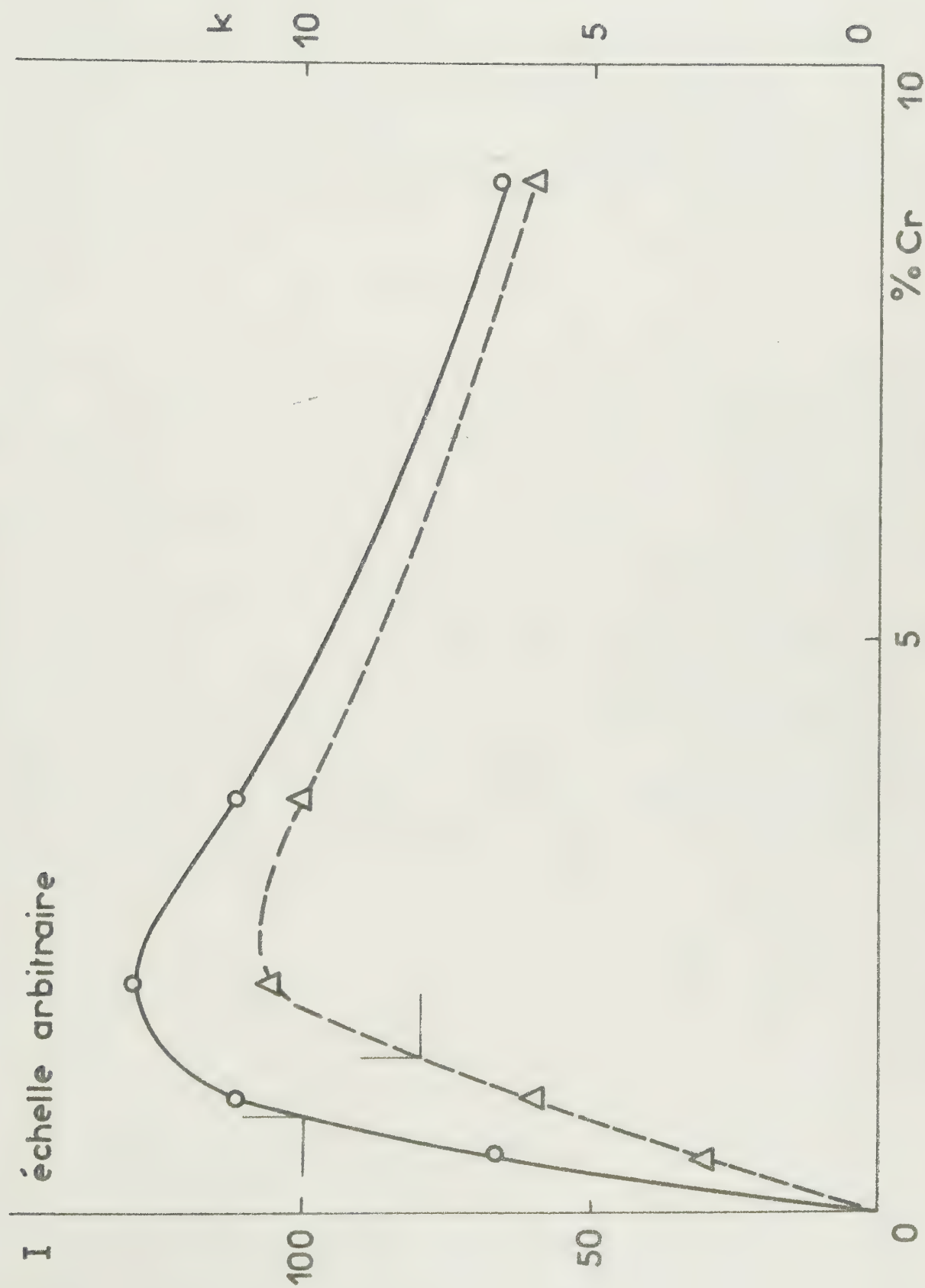


Fig. 33 - R.P.E. - Variation de l'intensité du signal de la phase γ (corrigée et ramenée à un degré d'oxydation fixé $d = 5$) et de l'activité en fonction de la teneur en chrome

La température d'activation joue également un rôle sur l'intensité du signal après polymérisation. Lorsque l'activation a été conduite à des températures inférieures à 550°C, on observe que l'intensité du signal passe par un minimum à une température proche de 400°C (fig. 34). La durée de traitement n'a d'influence qu'à basse température. Si les catalyseurs activés à basse température ne sont pas très actifs, c'est qu'un second facteur joue, qui est la présence d'eau, empoisonnant les sites.

Conclusion :

Cette étude des signaux de résonance électronique des catalyseurs PHILLIPS a surtout été envisagée en relation avec l'activité catalytique. C'est pourquoi la phase δ qui n'apparaît en rien associée à l'activité a peu attiré notre attention. La phase β présente un signal plus facilement observable mais n'entretient cependant que des rapports très indirects avec l'activité, puisqu'elle comprend les sites d'adsorption de l'éthylène. Son étude fait surtout apparaître le degré d'organisation du chrome (par la détection éventuelle de phase α antiferromagnétique) et fournit un moyen rapide d'estimation du degré d'oxydation moyen du catalyseur. Bien que la phase γ se distingue des sites actifs, elle paraît comme très liée à l'activité catalytique car elle apparaît conjointement aux sites à la périphérie des domaines de chrome. Ainsi s'explique la confusion faite par de nombreux auteurs entre cette phase et les sites actifs.

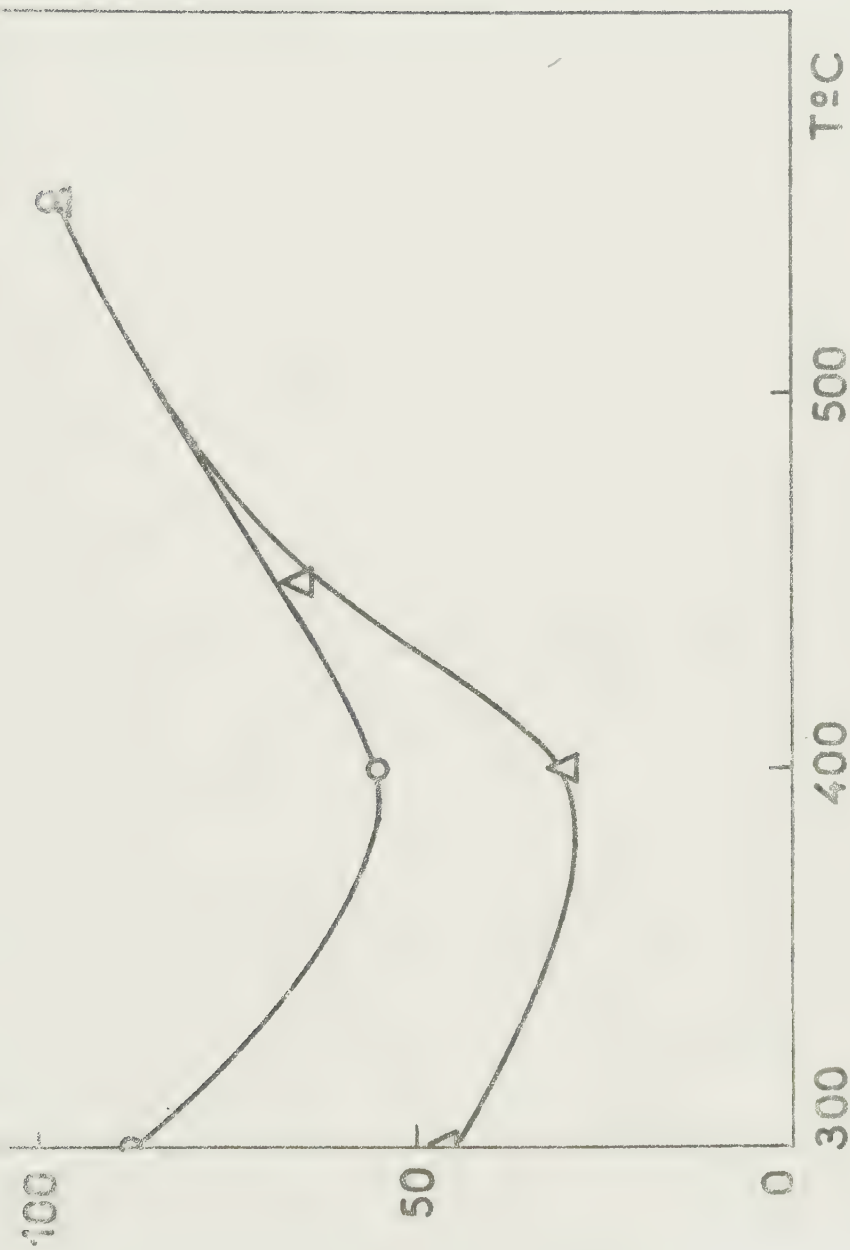


Fig. 34 - R.P.E. - Variation de l'intensité du signal de la phase γ (au maximum d'activité) et de l'activité en fonction du traitement thermique d'activation

o simple montée à 10 °C/mn Δ 15 heures à la température

RESUME ET
CONCLUSIONS GENERALES

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préciser les conditions de l'utilisation d'un réacteur dynamique intégral pour la mesure de l'activité des catalyseurs à base d'oxyde de chrome supporté (catalyseurs PHILLIPS) dans la polymérisation de l'éthylène. Disposant ainsi d'une mesure précise, il nous a été possible de déterminer les traitements préalables réducteurs qui permettaient de donner au catalyseur la plus grande activité possible. Ceci a conduit à définir un état optimal de réduction avec un certain nombre d'applications :

a) l'état du catalyseur étant ainsi déterminé initialement et non par son contact avec le monomère, il devenait possible de faire une étude rigoureuse du mécanisme de la polymérisation. Nous avons ainsi pu conclure à l'existence d'un mécanisme de type LANGMUIR-HINSHELWOOD, ce qui rend compte de l'observation d'un maximum de la vitesse de polymérisation en fonction de la température.

b) en polymérisation du propylène, l'application des mêmes traitements a conduit à une très forte augmentation de l'activité, au moins en début de réaction, et nous en avons déduit l'identité des sites pour les deux polymérisations.

La considération des différences observées en polymérisation de l'éthylène et du propylène en l'absence de traitement réducteur préalable et l'existence d'un maximum très aigu de l'activité en fonction du traitement réducteur par l'hydrogène nous ont fait supposer que les sites actifs du catalyseur sont constitués de plusieurs atomes de chrome à des degrés d'oxydation différents, très vraisemblablement sous la forme Cr^{+3} -- Cr^{+6} -- Cr^{+3} . Une étude portant sur des catalyseurs comprenant simultanément du chrome et du molybdène a permis de démontrer cette hypothèse. L'étude des propriétés d'adsorption de l'éthylène sur le catalyseur et celle du recouvrement de la surface par le polymère produit montrent que les sites se forment sur les domaines d'oxyde de chrome, à la périphérie de ceux-ci. Ceci rend compte parfaitement des très fortes activités rapportées au chrome que l'on observe lorsque la teneur en chrome est inférieure à 1 %. De ce fait, il devenait possible de déduire des mesures de l'activité et de la surface en chrome les variations de la taille des domaines d'oxyde avec

la teneur et de déterminer quantitativement ces valeurs.

Les différences observées entre les polymérisations de l'éthylène et du propylène en l'absence de traitement préalable s'expliquent d'abord par la différence des pouvoirs réducteurs des deux monomères : le propylène étant beaucoup plus réducteur que l'éthylène, il détruit la plupart des sites en début de réaction. Lorsque l'on stabilise le degré d'oxydation optimal par un traitement préalable, l'activité en polymérisation du propylène, bien que très augmentée, reste inférieure à celle correspondant à l'éthylène dans les mêmes conditions, car l'éthylène s'adsorbe sur tout le domaine de chrome et se transfère vers le site, alors que seul le propylène adsorbé au voisinage du site participe à la réaction.

L'étude des propriétés magnétiques des catalyseurs a confirmé la petitesse de la taille des domaines de chrome. L'observation du signal étroit de RPE en relation avec l'activité catalytique a permis de démontrer qu'il ne s'agissait pas, comme on l'admettait couramment, du signal d'atomes de Cr^{+5} isolés sur la surface du support. Il a pour origine des associations de la forme $\text{Cr}^{+6} \text{--Cr}^{+3} \text{--Cr}^{+6}$ situées à la périphérie des domaines de chrome. Il n'est donc en relation avec l'activité que de façon très indirecte.

Cette étude n'épuise cependant point les problèmes posés par la polymérisation sur les catalyseurs PHILLIPS. En effet, le détail de la réaction reste inconnu. En particulier, la nature exacte du composé qui se forme lors de la réaction initiale du monomère avec le site reste très controversée et différents modèles, faisant intervenir des liaisons Cr-C et Cr-O-C ont été proposés. Il est admis en général, par analogie avec la catalyse de type ZIEGLER que la polymérisation a lieu par insertion du monomère sur l'une ou l'autre de ces liaisons. Comme ces différents composés n'ont pu être mis en évidence directement (en particulier par RPE), c'est probablement par de nouvelles études cinétiques, du type de celles entreprises par ERMAKOV et coll.

(79) que l'on pourrait espérer résoudre ce problème. L'application de la stabilité de l'état optimal a permis d'obtenir de grandes vitesses

de polymérisation du propylène mais n'a pas été testée dans les conditions industrielles (40 bars). De la même façon, l'étude de la copolymérisation des α -oléfinés sur ces solides ne peut être envisagée qu'à haute pression, la complexité des réactions étant trop grande lors des essais réalisés à basse ou moyenne pression.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) HOGAN J.P. et BANKS R.L., Brevet Belge 530 617 (1955) U.S. Patent 2 825 721 (to Phillips Petroleum Co) (1958).
- (2) ZIEGLER K., HOLZKAMP E., BREIL H. et MARTIN H., Angew. Chem., 1955, 67, 426.
- (3) KAZANSKII V.B. et TURKEVICH J., J. Catalysis, 1967, 8, 231.
- (4) AYSCOUGH P.B., EDEN C. et STEINER H., J. Catalysis, 1965, 4, 278.
- (5) EDEN C., FEILCHENFELD H. et HAAS Y., J. Catalysis, 1967, 9, 367.
- (6) KRAUSS H.L., WEBER E. et MÖVIK N., Z. Anorg. Nucl. Chem., 1965, 338, 121.
- (7) KRAUSS H.L. et STACH H., Inorg. Nucl. Chem., Letters, 1968, 4, 393.
- (8) KARRA J. et TURKEVICH J., Disc. Faraday Soc., 1966, 41, 310.
- (9) KAZANSKII V.B., Kinetika i Kataliz (traduction anglaise) 1970, 11, 2(2), 378, et communication personnelle.
- (10) MIEZZEROV K.G., J. Polymer Sci., Part A1, 1966, 4, 3047.
- (11) CLARK A., Catalysis Review, 1969, 3 (2), 145.
- (12) CLARK A. dans "Polymerization and Polycondensation Processes, Symposium Ind. and Eng. Div., 155 th National Meeting, American Chemical Society (1968).
- (13) HOLM V.C.F. et CLARK A., J. Catalysis, 1968, 11, 305.
- (14) HOGAN J.P., J. Polymer Sci. Part A1, 1970, 8, 2637.
- (15) ERMAKOV YU. I. et ZAKHAROV V.A., "Actes 4ème Congrès Inter. Catalyse Moscou 1968".
- (16) ERMAKOV YU. I. , ZAKHAROV V.A. et KUSHNAREVA E.G., J. Polymer Sci., Part A1, 1971, 9, 771.
- (17) DANIEL J.C., Thèse Lyon, 1964.
- (18) GUYOT A. et DANIEL J.C., J. Polymer Sci., Part A1, 1963, 1, 2989
- (19) DURRIEU M., Thèse Lyon, 1968.
- (20) GUYOT A. et DURRIEU M., J. Chim. Phys., 1968, 65, 863.
- (21) REVILLON A., Thèse Lyon, 1967.

- (22) REVILLON A. et GUYOT A. , J. Chim. Phys., 1968, 65, 845.
- (23) REVILLON A., GUYOT A. et TRAMBOUZE Y., J. Chim. Phys., 1968, 65, 849
- (24) REVILLON A., DANIEL J.C. et GUYOT A., J. Chim. Phys., 1968, 65, 857.
- (25) CHARCOSSET H., REVILLON A. et GUYOT A., J. Catalysis, 1967, 8, 326.
- (26) CHARCOSSET H., REVILLON A. et GUYOT A., J. Catalysis, 1967, 8, 334.
- (27) VUILLAUME G. , Thèse Lyon, 1970.
- (28) VUILLAUME G., REVILLON A., SPITZ R. et GUYOT A., J. Macromol. Sci. Chem., 1971, 5, 557.
- (29) BRIDGES J.M., Mac IVER D.S. et TOBIN M.M., "Actes du 2ème Congrès Inter. Catalyse, Paris 1960" 1961, 2, 2161.
- (30) TURLIER P., DURRIEU M. et GUYOT A., J. Catalysis, 1967, 9, 295.
- (31) SPITZ R. et TURLIER P., J. Chim. Phys., 1969, 66, 1256.
- (32) CLARK A., FINCH J.N. et ASHE B., "Actes 3ème Congrès Inter. Catalyse, Amsterdam 1964" 1965, 2, 1010.
- (33) SPITZ R., à paraître au J. Macromol. Sci.
- (34) GUYOT A., CHARCOSSET H., REVILLON A. et VUILLAUME G., J. Macromol. Sci. Chem., 1968, A2,135.
- (35) MATSUDA T., ONO Y. et KEII T., J. Polymer Sci., Part A1, 1966, 4, 730.
- (36) REVILLON A., SPITZ R., VUILLAUME G., CHARCOSSET H., TURLIER P. et GUYOT A., J. Catalysis, 1971, 21, 159.
- (37) ZAKHAROV V.A., ERMAKOV YU. I. et KUSHNAREVA E.G., Kinetika i Kataliz, 1967, 8, 1391 ou J. Polymer Sci., Part A1, 1971, 9, 771.
- (38) HILL T., Disc. Faraday Soc., 1966, 41, 314. Et "Congrès de Chimie Industrielle" Paris, 1968 .
- (39) HABESHAW J. et HILL T., "Actes du 3ème Congrès Inter. Catalyse, Amsterdam 1964", 1965, 2, 975.
- (40) SPITZ R., VUILLAUME G., REVILLON A. et GUYOT A., à paraître au J. Macromol. Sci.
- (41) ERMAKOV YU. I. et IVANOV L.P., Kinetika i Kataliz, 1965, 6, 889.
- (42) LANDAU M.A. et SHCHEKIN V.V., Neftekhimiya, 1963, 3, 713.

- (43) ZAKHAROV V.A., ERMAKOV YU. I., IVANOV L.P. et SKOMOROKOV V.B., *Kinetika i Kataliz*, 1968, 9, 605.
- (44) CLARK A. et BAILEY J.C., *J. Catalysis*, 1963, 2, 230.
- (45) CLARK A. et BAILEY J.C., *J. Catalysis*, 1963, 2, 241.
- (46) GUYOT A., *J. Catalysis*, 1964, 3, 390.
- (47) HERINGTON E.F.C. et RIDEAL E.K., *Proc. Royal Soc.*, 1945, 184 B, 434.
- (48) GERMAIN J.E. et MAUREL R., *C.R. Acad. Sci. Paris, Série B*, 1958, 241, 1854.
- (49) HOGAN J.P. dans "Copolymerization", G.E. HAM ed. WILEY Interscience New-York, 1964, p. 89.
- (50) STANDARD OIL of INDIANA - U.S. Patent 2 558 059 (1953) et U.S. Patent 2 592 257 (1954).
- (51) PASCAL P. "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie ed. Paris 1959, tome XIV.
- (52) ZUL'FUGAROV Z.G., ZUL'FUGAROVA L. Sh., DZHAFAROVA E.M., SHARIFOVA E.B. et MURADOVA S.A., *Kinetics and Catalysis* 1968, 9, 154.
- (53) SHAPAVALOVA L.A. et VOEVODSKII V.V., *Kinetics and Catalysis*, 1969, 10, 546.
- (54) NEEL L., *C.R. Acad. Sci., Paris* 1961, 262, 4075.
- (55) NEEL L., *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17 (Suppl. B1), 676.
- (56) WEIL L., COING-BOYAT J., PRETTRE M., TRAMBOUZE Y. et SASSOULAS R., *J. Chim. Phys.* 1965, 62, 552.
- (57) SRIVASTAVA K.G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1961, 253, 2887.
- (58) PAUTHENET R., SRIVASTAVA K.G., COHEN J. et KREER K.M., *J. Physical Soc., Japan*, 1962, 17 (Suppl. B1).
- (59) BACON G.E., "Neutron diffraction" Oxford-Clarendon Press, 1962, 321.
- (60) POOLE C.P. et Mac IVER D.S., *Adv. Catalysis*, 1967, 17, 223.
- (61) THROUSON E.P., BLEIL D.F., W ANGNESS R.K. et MAXWELL L.R., *Phys. Rev.*, 1950, 79, 542.
- (62) FONER S., *Phys. Rev.*, 1963, 130, 183.
- (63) O'REILLY D.E. et Mac IVER D.S., *J. Phys. Chem.* 1962, 66, 276.

- (64) EISCHENS R.P. et SELWOOD P.W., J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1590 et 2698, et 1948, 70, 2271.
- (65) PECHERSKAYA YU. N. et KAZANSKII V.B., Zh. Fiz. Khim. , 1960, 34, 2617, et PECHERSKAYA YU. N., KAZANSKII V.B. et VOEVODSKII V.V., Kinetics and Catalysis, 1962, 3, 90.
- (66) O'REILLY D.E., Adv. Catalysis 1960, 12, 31.
- (67) COSSEE P. et Van REIJEN L.L., "Actes 2ème Congrès Inter. Catalyse", Paris 1960, Editions Technip. Paris 1961, p. 1679.
- (68) BUKANEVA F.M., PECHERSKAYA YU. N., KAZANSKII V.B. et DZIS'KO V.A., Kinetika i Kataliz, 1962, 3(3), 358.
- (69) RODE T.B., PECHERSKAYA YU. N. et KAZANSKII V.B., Zh. Fiz. Khim., 1961, 35 (10), 2370.
- (70) PECHERSKAYA YU. N. et KAZANSKII V.B., Kinetika i Kataliz, 1967, 8, (2), 401.
- (71) KAZANSKII V.B., Kinetika i Kataliz; 1967, 8, (5), 1125.
- (72) Van REIJEN L.L. et COSSEE P., Disc. Faraday Soc., 1966, 41, 277.
- (73) MATSUMOTO A., TANAKA H. et GOTO N., Bull. Chem. Soc. Japan 1965, 38, 45.
- (74) DEREN J., HABER J. et KOSEK S., Bull. Acad. Polon. Sci. Chim., 1965, 13 (1), 21.
- (75) ELLISON A. et SING K.S.W., Disc. Faraday Soc., 1966, 41, 315.
- (76) ELLISON A., OUTBRIDGE J.O.V. et SING K.S.W., Trans. Faraday Soc., 1970, 66(4), 1004.
- (77) KAZANSKII V.B. et PECHERSKAYA YU. N., Kinetika i Kataliz, 1963, 4(2), 244.
- (78) AL'T L. Ya., ANUFRIENKO V.F., TYULIKOVA T. Ya et ERMAKOV YU. I., Kinetics et Catalysis 1968, 9(6), 1031.
- (79) KUSHNAREVA E.G., ERMAKOV YU.I. et ZAKHAROV V.A., Kinetika i Kataliz, 1971, 12 (2), 414.

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</u>	7
I - Préparation du catalyseur	7
II - Etudes physicochimiques	7
III - Etudes physiques	8
- Mesure de susceptibilité magnétique à basse température	8
- Résonance paramagnétique électronique	11
IV - Mesures d'activité	11
- Polymérisation de l'éthylène	12
- Polymérisation du propylène	15
- Mesures de surface in situ	16
<u>CHAPITRE II : POLYMERISATION DE L'ETHYLENE</u>	19
I - Etude de l'activation. Choix des conditions	19
II - Traitements antérieurs à la polymérisation	22
- par l'éthylène	23
- par le propylène	25
- par le propane	27
- par l'hydrogène	28
III - Etude de la réaction	32
IV - Etude de la décroissance de l'activité au cours du temps	37

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE III : POLYMERISATION DU PROPYLENE</u>	43
Mesure de l'activité	43
Résultats	45
Etude du recouvrement de la surface par le polymère formé	47
Etude de la réaction	49
Comparaison des réactions de polymérisation de l'éthylène et du propylène : position du problème	52
<u>CHAPITRE IV : INTERPRETATION DES RESULTATS CINETI- QUES.NATURE DES SITES ACTIFS. APPLICATION A L'ETUDE DE LA DISPER- SION DU CHROME</u>	55
<u>Première partie :</u>	
I - Position du problème	55
II - Conclusions provisoires	58
III - Introduction du modèle statistique	59
IV - Application à l'éthylène	61
V - Application à la comparaison éthylène - propylène	64
<u>Deuxième partie :</u>	
I - Catalyseurs modifiés	67
II - Application des mesures d'adsorption	70
<u>Troisième partie :</u>	
Application des mesures d'activité à l'étude de la dispersion de l'oxyde de chrome	75

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	79
Mesures magnétiques à basse température	80
Résonance paramagnétique électronique	84
- Nomenclature des signaux	84
- Recherche de points de NEEL par RPE	85
- Le signal de la phase γ	87
- Conclusion	97
RESUME et CONCLUSIONS GENERALES	98
BIBLIOGRAPHIE	103

Vu

Les membres du jury :

S.J. TEICHNER

J.E. GERMAIN

A. GUYOT

Y. TRAMBOUZE

G. GUIOCHON

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U.E.R.
de Chimie-Biochimie

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 3 Novembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard

J. BOIDIN



